Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen auf Alkali-Diphenylenessigsäureäthylester

(Fluoren – 9 – carbonsäureester).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Willy Bernhard Mocker

aus **Plauen i. V.**

1913.

A. Oelschläger'sche Buchdruckerei Calw.

Von der Fakultät angenommen
den 26. April 1913.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande dieses Institutes,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung und vielseitiger Förderung ich diese Arbeit durchführte, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0045

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 1 bis 11
Experimenteller Teil . . . . . 12 bis 79

Acetophenondiphenylenessigsäureäthylester 70
Acetophenonfluoren 71
Acetylierung des Diphenylenessigsäureäthylesters 74
Acetylphenylhydrazin 78
Aethyldiphenylenessigsäure . . . . . } 34
α-Diphenylenbuttersäure . . . . . }
9-Aethylfluoren-9-carbonsäure . . . . . }
Aethyldiphenylenessigsäureäthylester 36
9-Aethylfluoren 37
Aethylfluorenoxalester 38
Allyldiphenylenessigsäure . . . . . } 41
9-Allylfluoren-9-carbonsäure . . . . . }
Allyldiphenylenessigsäureäthylester 43
Allylfluoren 43
Allylfluorendibromid 44
Benzyldiphenylenessigsäure . . . . . } 48
9-Benzylfluoren-9-carbonsäure . . . . . }
Benzyldiphenylenessigsäureäthylester 46
9-Benzylfluoren 47
Benzylfluorenoxalsäureäthylester 51
α,α-Bidiphenylenadipinsäure 53
α,α-Bidiphenylenadipinsäureäthylester 52
Bidiphenylenbernsteinsäureäthylester 28
1,4-Bidiphenylenbutan 55
2,4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäureäthylester 57
δ-Diphenylenacetessigester 1
Diphenylenbernsteinsäure 61
Diphenylenbernsteinsäureäthylester 60
Diphenylenbernsteinsäureanhydrid 63
γ-Diphenylenbuttersäure 67
γ-Diphenylenbuttersäureäthylester 68
Diphenylenessigsäureäthylester . . . . . } 12
Fluoren-9-carbonsäureäthylester . . . . . }

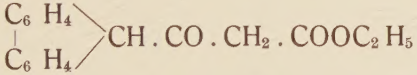
Seite

Diphenylenessigsäureanilid 14
Phenylamid der Fluoren-9-carbonsäure 15
Diphenylenessigester und Eisenchlorid 26
α-Diphenylenglutarsäure 65
α-Diphenylenglutarsäureäthylester 67
α-Diphenylenglutarsäureanhydrid 69
Diphenylenglykolsäure 20
Diphenylenglykolsäureäthylester 25
Fluorennatrium 2
Fluorenon 26
Fluorenoxalsäureester 50
Kaliumdiphenylenessigsäureäthylester und Chloroform 79
Kaliumdiphenylenessigsäureäthylester und Jodbenzol 59
Kaliumdiphenylenessigsäureäthylester 16
Kaliumdiphenylenglykolsäureäthylester 18
Kaliumisonitrofluoren. 4
Methyldiphenylenessigsäure . . . . . } 30
9-Methylfluoren-9-carbonsäure . . . . . }
Diphenylenpropionsäure . . . . . }
Methyldiphenylenessigsäureäthylester 32
9-Methylfluoren 31
Natriumdiphenylenessigsäureäthylester 20
Substitutionsversuch an der $>CHC_2H_5$ Gruppe im Aethylfluoren . . 39
Tetraphenylenbernsteinsäureanhydrid 30

Theoretischer Teil.

Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. R. Weißgerber, Duisburg-Meiderich, an W. Wislicenus entsteht die Diphenylenessigsäure in glatt verlaufender Reaktion bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Fluorennatrium, so daß diese Säure auf diesem Wege eine bequem zugängliche Substanz geworden ist. [1])

Es war nun beabsichtigt, den Ester dieser Säure als Ausgangsmaterial für sogenannte Esterkondensationen zu benutzen und ihn unter dem Einfluß von Natrium- oder Kaliumäthylat mit Methenkomponenten, wie Benzylcyanid oder Essigester, in Reaktion zu bringen. Es sollte dabei beispielsweise ein Ketonsäureester, wie:



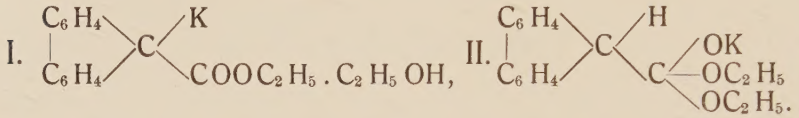
δ-Diphenylenacetessigester,

erhalten werden.

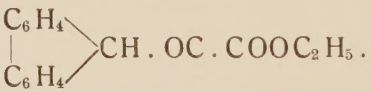
Versuche, die mit dem Diphenylenessigester in dieser Richtung angestellt wurden, sind aber erfolglos geblieben, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt werden wird. Es scheint das daran zu liegen, daß das Wasserstoffatom der Methingruppe durch Kalium bezw. Natrium ersetzt

[1]) Herr Dr. Weissgerber hatte die Güte grössere Mengen der Diphenylenessigsäure auf diesem Wege in der Fabrik der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, herstellen zu lassen und sie uns zu Versuchszwecken zur Verfügung zu stellen.

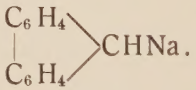
wird. Die entsprechende Kaliumverbindung (I) enthält zwar augenscheinlich noch ein Molekül Alkohol, könnte also auch als ein Additionsprodukt von Kaliumäthylat aufgefaßt werden, im Claisen'schen Sinne (II):



Da aber eine Kondensation mit Methenkomponenten ausbleibt, so ist diese Annahme zu verwerfen. Der Ersatz des Wasserstoffes der Methingruppe durch Alkalimetall nach Formel I steht im Einklang mit bekannten Tatsachen. So haben W. Wislicenus und Densch [1]) nachgewiesen, daß der Fluorenoxalsäureester ein ersetzbares Wasserstoffatom hat:



Ferner hat R. Weißgerber gefunden, daß im Fluoren selbst ein Wasserstoffatom durch Natrium oder Kalium ersetzt werden kann:



Die CH_2-Gruppe des Fluorens besitzt, infolge der Nachbarschaft der beiden negativen Diphenylengruppen, saure Eigenschaften. Wird ein H-Atom der Methylengruppe dieses Kohlenwasserstoffes durch die neutrale Aethylgruppe vertreten, entsteht also Aethylfluoren, so werden die sauren Eigenschaften derart abgeschwächt, daß es nicht möglich ist, auch das noch verbleibende H-Atom durch Alkali zu ersetzen. Dagegen wird beim Diphenylenessigsäureester, durch den Eintritt der acidificierenden Karbäthoxylgruppe die saure Funktion der restierenden CH-Gruppe noch verstärkt. Also

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 759 (1902).

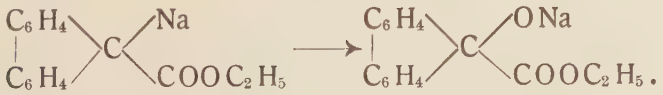
ist auch die Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms im Diphenylenessigäther von vornherein wahrscheinlich. Seine Eigenschaften erinnern an die im Malonsäureester vorhandene Atomgruppierung. Auch in anderer Beziehung besteht eine Analogie zwischen der Diphenylenessigsäure und der Malonsäure. Beide spalten, wie bekannt, beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäure ab.

Es ergibt sich daraus die Aussicht den Diphenylenessigäther in ähnlicher Weise zu Synthesen zu benutzen, wie den Malonsäureester, indem man die Natrium- bezw. Kaliumverbindung mit Halogenverbindungen in Reaktion bringt.

Was nun die Darstellung dieser Metallverbindungen betrifft, so bemerkt man in der Tat bei der Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium auf den in wasserfreiem Aether gelösten Diphenylenessigäther eine deutlich sichtbare Wasserstoffentwickelung. Die Reaktion geht allerdings nicht zu Ende, weil sich die Metallstückchen bald mit einer dichten Kruste der Metallverbindung überziehen. Fügt man jedoch von vornherein ein wenig wasserfreien Alkohol hinzu, so wird der gesamte Diphenylenessigäther in die Metallverbindung übergeführt.

Es ist nicht zu erwarten, daß Kalium oder Natrium in diesen Verbindungen sehr fest sitzen wird und an und für sich sehr wahrscheinlich, daß sie sich mit Halogenverbindungen sehr leicht umsetzen werden.

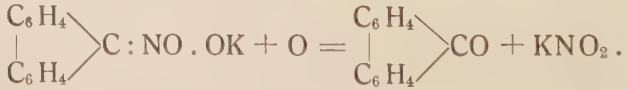
Trotzdem gelangen meine dahin zielenden Versuche am Anfang nicht, bis der Grund für dieses Mißlingen gefunden war. Es zeigte sich nämlich, daß die Metallverbindungen so außerordentlich leicht, und schon durch den Luftsauerstoff oxydierbar sind, daß während des Operierens mit ihnen von selbst die Natriumverbindung des Diphenylenglykolsäureesters entstand:



Wenn man die trocken abgesaugte und einige Zeit in trockener Luft aufbewahrte Kaliumverbindung unter Zugabe von Aether mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, so erhält man Diphenylenglykolsäureester, wenn man aber so operiert, wie man es bei Malonsäureester zu tun gewohnt ist, daß man die Kaliumverbindung in ätherisch-alkoholischer Suspension mit oder ohne Halogenalkyle erwärmt, so entsteht unter Verseifung das Natriumsalz der Diphenylenglykolsäure, auf welches die Halogenverbindungen nicht einwirken (bei dieser niederen Temperatur). Bei meinen anfänglichen Versuchen habe ich denn auch an Stelle der erwarteten Reaktionsprodukte immer die Diphenylenglykolsäure erhalten. —

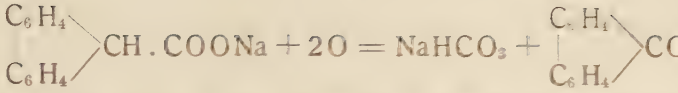
Nachdem diese Sachlage erkannt war, war es leicht, das Verfahren ausfindig zu machen, welches die gewünschten Synthesen in glatter Weise durchzuführen gestattet. Der einzige Unterschied von dem bei Malonsäureester geübten Verfahren besteht darin, daß durch Einleiten von trockenem Wasserstoff, während der ganzen Dauer der Reaktion, der Luftsauerstoff ausgeschlossen wird.

Die große Neigung des Fluorens und seiner Abkömmlinge sich an der 9-Stelle zu oxydieren, ist übrigens auch eine bekannte Eigenschaft. So haben W. Wislicenus und Waldmüller festgestellt,[1]) daß die Lösung des Kaliumisonitrofluorens an der Luft unter Abspaltung von Kaliumnitrit Fluorenon ergibt:



Ferner wird nach einer Privatmitteilung von R. Weißgerber das Natriumsalz der Diphenylenessigsäure in wässriger Lösung durch Luftsauerstoff ebenfalls unter Abscheidung von Fluorenon oxydiert:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 3339 (1908).

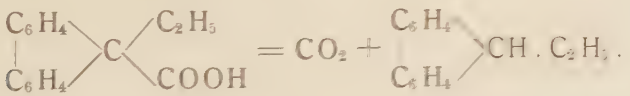


Wenn, wie oben erwähnt, in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird, lassen sich die Umsetzungen mit Halogenverbindungen sehr glatt durchführen. Ob man Kalium oder Natrium anwendet scheint in Bezug auf die Ausbeute gleichgültig zu sein. Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Kaliumverbindung sich aus der ätherischen, mit wenig Alkohol versetzten Lösung in festem Zustand ausscheidet, während die Natriumverbindung in Lösung bleibt. Die Umsetzungen gehen zum Teil mit bemerkenswerter Energie schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, meist wurden sie jedoch in gelinder Wärme durchgeführt, bezw. vollendet. Man kann auf diese Weise an der 9-Stelle substituierte Diphenylenessigäther verschiedenster Art erhalten.

Wenn diese Reaktionsprodukte ölig sind, und demnach nur durch Destillation gereinigt werden können, so sind sie meist nicht ganz rein. Dieses kommt daher, daß bei einem meistens kleinen Anteil des substituierten Diphenylenessigäthers die Carbäthoxylgruppe während der Reaktion abgespalten wird. So wird z. B. bei der Aethylierung der Diphenylenessigäther mit etwas Aethylfluoren verunreinigt erhalten.

Man kann dann so verfahren, daß man aus den Reaktionsprodukten zunächst durch Verseifen die Säuren darstellt, die sich leicht durch Krystallisation reinigen lassen, und diese dann in gewöhnlicher Weise wieder verestert.

Wenn man die substituierten Diphenylenessigsäuren über den Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man in sehr guter Ausbeute die monosubstituierten Fluorene, z. B. Aethylfluoren nach folgender Gleichung:

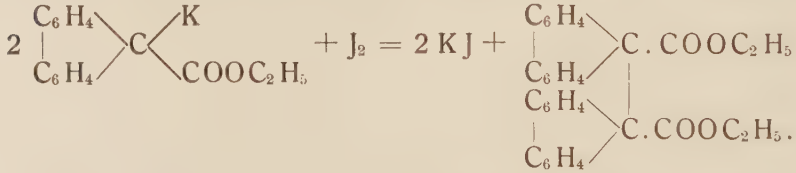


Man könnte annehmen, daß ein einfacherer Weg für diese Produkte durch die Einwirkung von Halogenverbindungen auf das Weißgerber'sche Kalium- oder Natriumfluoren gegeben sei. Dieses ist aber nicht der Fall. Weißgerber [1]) hat diese Reaktion bereits untersucht, indem er auf Fluorenkalium Benzylchlorid einwirken ließ. Er erhielt aber in sehr geringer Menge, wie später Thiele und Henle nachwiesen, [2]) nur das Dibenzylfluoren.

Es wurden nun mit dem Kalium-, bezw. Natriumdiphenylenessigester folgende Synthesen ausgeführt:

I. Einwirkung von Jod:

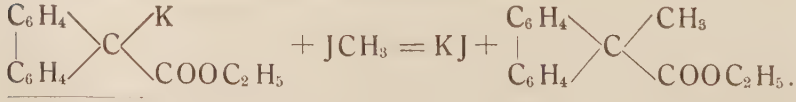
Analog wie bei der Synthese des Diacetbernsteinsäureesters aus Natriumacetessigester entsteht unter Verknüpfung zweier Moleküle der Bi-diphenylenbernsteinsäureäthylester:



Bei den Versuchen zur Verseifung dieses Esters stießen wir auf dieselben Schwierigkeiten wie Staudinger [3]) und Klinger mit seinen Mitarbeitern, [4]) so daß es uns nicht gelang, die Bi-diphenylenbernsteinsäure, oder wie Klinger sie nennt „Tetraphenylenbernsteinsäure", zu erhalten.

II. Einwirkung von Jodmethyl:

In glatter Weise entsteht der Methyldiphenylenessigäther oder α-Diphenylenpropionsäureester:

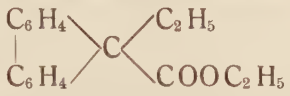


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1660 (1901).
[2]) Annalen 347, 298 (1906).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39. III, 3062 (1906).
[4]) Annalen 389, Seite 237 (1912).

Aus diesem wurde die zugehörige Säure und das 9-Methylfluoren leicht und glatt gewonnen.

III. Einwirkung von Jodäthyl:

Der hierbei entstehende Aethyldiphenylenessigsäureäthylester oder α-Diphenylenbuttersäureester:

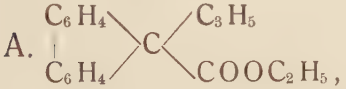


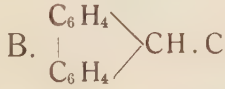
ließ sich glatt verseifen zur Aethyldiphenylenessigsäure oder α-Diphenylenbuttersäure.

Aus dieser Säure wurde das 9-Aethylfluoren gewonnen. Im experimentellen Teil ist auseinandergesetzt, daß die Angaben über diesen Kohlenwasserstoff von W. Wislicenus und Densch,[1]) einer Korrektur bedürfen. Aethylfluoren ist nicht, wie dort angegeben, ein fester, sondern ein flüssiger Kohlenwasserstoff.

IV. Einwirkung von Allylbromid:

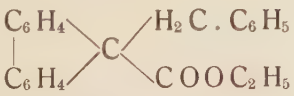
Es entsteht der Allyldiphenylenessigäther (A) und daraus über die Säure das Allylfluoren (B):





V. Einwirkung von Benzylchlorid:

Der Benzyldiphenylenessigsäureäthylester oder α-Diphenylenhydrozimmtsäureester:

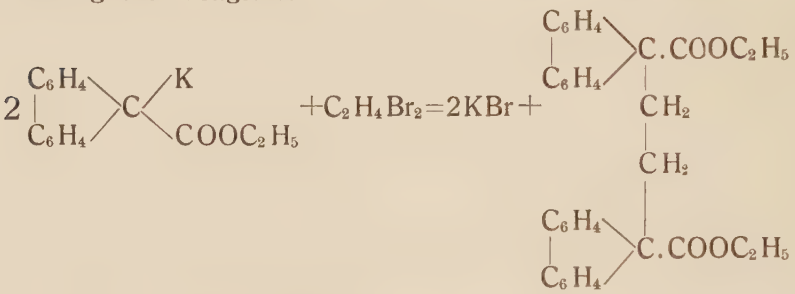


ist sehr leicht rein zu erhalten, da er sofort krystallisiert. Daß daraus das schon bekannte Monobenzylfluoren glatt erhalten werden kann, ist schon erwähnt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 763 (1902).

VI. Einwirkung von Aethylenbromid:

Es entsteht der α, α-Bi-diphenylenadipinsäureäthylester, indem Aethylenbromid mit zwei Molekülen Kaliumdiphenylenessigäther reagiert:



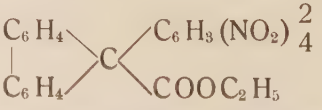
Durch Verseifung mit alkoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die zugehörige Säure, wenn man dagegen bei der Verseifung gleichzeitig zum Kochen erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von kohlensaurem Natron das 1-4-Bi-diphenylenbutan:

VII. Jodbenzol

reagiert nicht mit Kaliumdiphenylenessigäther.

VIII. Einwirkung von 1-Brom-2-4-Dinitrobenzol:

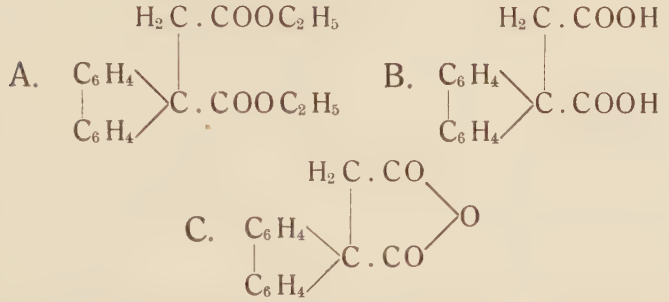
Es entsteht der krystallisierende 2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäureäthylester:



Der Verseifung dieses Esters stellten sich Schwierigkeiten entgegen, die wohl mit Einwirkung der freien Alkalien auf die Nitrogruppen zusammenhängen.

IX. Einwirkung von Chloressigsäureäthylester:

Es entsteht der Diphenylenbernsteinsäureäthylester (A), aus dem die Säure (B) und das Anhydrid (C) erhalten worden sind:

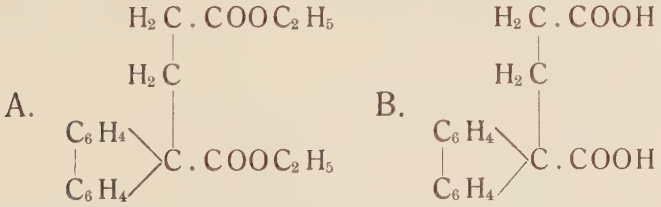


Letzteres entsteht aus der Säure beim Erhitzen oder durch Einwirkung von Acetylchlorid.

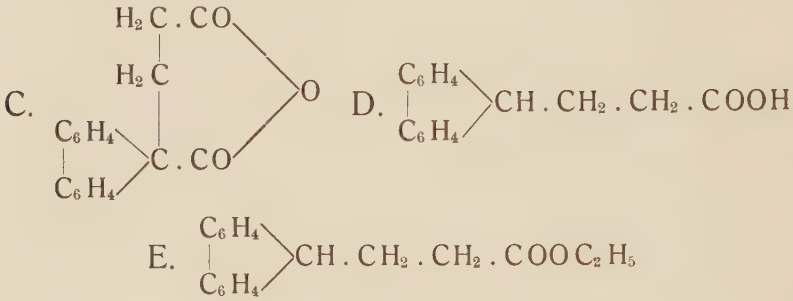
Kohlensäure läßt sich aus der Säure beim Erhitzen nur wenig abspalten, infolge dessen ist die Darstellung der α-Diphenylenpropionsäure nicht geglückt.

X. Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester:

Es entsteht der α-Diphenylenglutarsäureäthylester (A) und aus diesem durch Verseifung die zugehörige Säure (B):

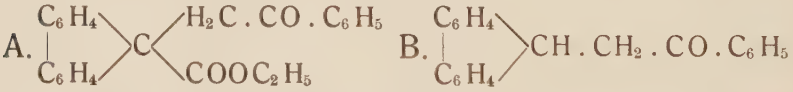


δ-Diphenylenbuttersäure (D), von der auch der Aethylester dargestellt wurde (E).



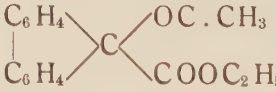
XI. Einwirkung von Ω-Bromacetophenon:

Der Acetophenondiphenylenessigsäureäthylester oder [Phenylketon-methyl] -diphenylenessigsäureäthylester oder α-Diphenylen-β-benzoylpropionsäureäthylester (A), gibt beim Verseifen mit siedender alkoholischer Natronlauge das Acetophenonfluoren (B):



XII. Einwirkung von Acetylchlorid:

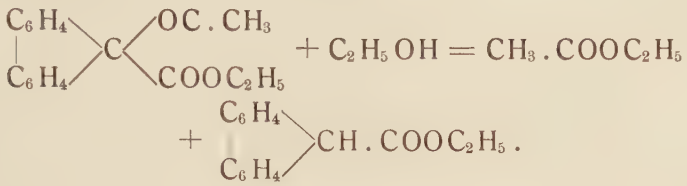
Es entsteht der ölige Acetyldiphenylenessigsäureäthylester oder α-Diphenylenacetessigäther:



Er ist aber stets durch Diphenylenessigäther verunreinigt und läßt sich durch Destillation nicht von diesem trennen. Bei sehr langem Stehen in der Kälte krystallisiert ein Teil des Diphenylenessigäthers aus.

Der Acetyldiphenylenessigäther zerfällt bei chemischen Eingriffen immer so, daß die Acetylgruppe zuerst abgespalten wird. So wird er schon durch Erhitzen mit Alkohol

im Rohr auf 120° in Essigester und Diphenylenessigester glatt zerlegt:



Bei der Verseifung sowohl mit Laugen als auch mit Säuren entsteht Essigsäure und Diphenylenessigsäure. Phenylhydrazin zerlegt ihn in Acetylphenylhydrazid und Diphenylenessigsäure. Die leichte Abspaltung der Acetylgruppe könnte auch so gedeutet werden, daß die Acetylierung am Sauerstoff stattgefunden hat. Es ist darüber keine Entscheidung herbeigeführt worden.

Durch diese Beispiele ist das Verfahren so weit ausgearbeitet worden, daß weitere analoge Synthesen in beliebiger Zahl leicht ausgeführt werden können.

Experimenteller Teil.

Diphenylenessigsäureäthylester.

(Fluoren-9-carbonsäureäthylester.)

Zur Darstellung dieses Esters wurde in die heiße, concentrierte, alkoholische Lösung der Diphenylenessigsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zum Erkalten und bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Läßt man dann das Reaktionsprodukt im bedeckten Kolben über Nacht stehen, so hat man die Diphenylenessigsäure in fast theoretischer Quantität in ihren Ester übergeführt. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes dampft man den Kolbeninhalt auf ca. die Hälfte seines Volumens ein, verdünnt nach dem Erkalten den Rückstand mit der gleichen Menge Wasser, äthert aus, schüttelt den Aether mit wenigen Kubikcentimetern Natriumcarbonatlösung und krystallisiert den talgartigen Aetherrückstand aus Alkohol um. Man erhält so seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 45 °, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,2635 g angewandte Substanz ergaben:

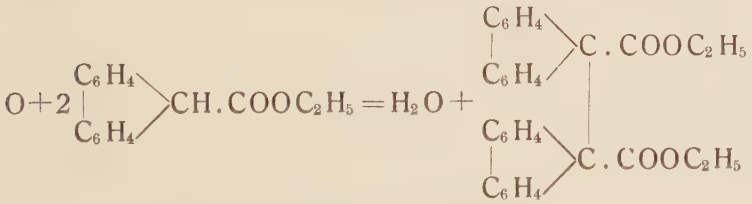
0,7770 g CO_2 und 0,1402 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$		Gef.
C	80,7 %	C 80,4 %
H	5,9 %	H 5,95 %

Die Verseifung des frischen Esters ergibt wieder die Säure.

Ich habe dagegen niemals, wie es Friedländer[1]) beschreibt, beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Diphenylenessigsäure einen Ester vom Schmelzpunkt 165°, der sich in kleinen, harten Krystallen aus dem Reaktionsprodukt ausscheiden soll, erhalten. Friedländer gibt weder Analysenzahlen noch Ausbeute oder Reaktionen seines Esters vom Schmelzpunkt 165° an. Von Interesse wäre es, das Verhalten seines Körpers beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure zu beobachten. Die Reaktion hätte einen Fingerzeig geben können zur Erklärung der Natur dieses hochschmelzenden Esters. Der auf die oben geschilderte Weise dargestellte Ester vom Schmelzpunkt 45° gibt beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure bei 175° Grünfärbung, die mit steigender Temperatur immer trüber und dunkler wird.

Ich habe an die Möglichkeit gedacht, daß Friedländer den Bidiphenylenbernsteinsäureäthylester unter Händen gehabt hat. Er könnte aus dem Diphenylenessigsäureester etwa durch oxydierende Wirkung von Luftsauerstoff nach folgender Gleichung entstanden sein:



Der Bidiphenylenbernsteinsäureäthylester, der den Schmelzpunkt 167° hat und sich aus viel Alkohol in harten, farblosen, würfelförmigen Krystallen ausscheidet, wird beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure bei 120° goldbraun, bei 160° rotviolett und bei 190—200° dunkelgrün.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 536 (1877).

Ich erwähne diesen letzteren Körper aus dem Grunde, weil Friedländer über seinen Ester dieselben Angaben in Bezug auf Schmelzpunkt, Aussehen und Löslichkeit macht, wie sie auch dem Bidiphenylenbernsteinsäureester zukommen, und weil ferner, wie ich in dieser Arbeit noch ausführen werde, der Diphenylenessigester, unter anderen Bedingungen zwar, so aber doch äußerst leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydierbar ist. Unter den obigen Versuchsbedingungen ist eine Oxydation des Diphenylenessigesters zu Bidiphenylenbernsteinsäureester allerdings nicht nachgewiesen. Es könnten aber bei der Friedländer'schen Darstellung noch andere, von ihm nicht angegebene Einflüsse bei der Reaktion mitgewirkt haben. Einige Angaben über das Verhalten seines Körpers beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure aber hätten zur Identifizierung des Esters einiges beitragen können.

Ebensowenig erklärbar ist die Angabe von Delacre,[1]) welcher für den Diphenylenessigester den Schmelzpunkt 60° angibt.

Es steht jetzt außer allem Zweifel, daß der wirkliche Ester der Diphenylenessigsäure den Schmelzpunkt 45° hat, wie ich ihn nach der obigen Darstellungsweise erhalten habe, und wie ihn auch Staudinger[2]) gefunden hat, der den Ester aus dem Keten durch Anlagerung von Alkohol dargestellt hat.

Außerdem habe ich beim Erhitzen des Esters von 45° mit Anilin in einem Schwefelsäurebad das Anilid der Diphenylenessigsäure erhalten,

als weiße, strahlige Krystalle vom Schmelzpunkt 262°.

---

[1]) Bl. (3) 27, 881 (1902).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 3064 (1906).

Analyse I:

0,2328 g angewandte Substanz ergaben:
10,2 ccm N bei 16,3 ° C und 736 mm p.

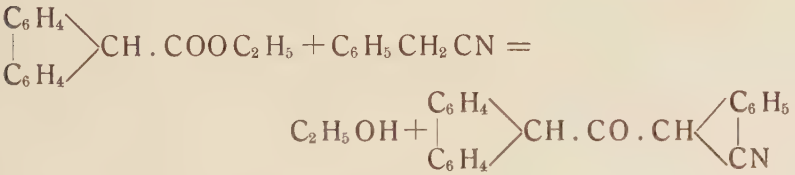
II:

0,2000 g angewandte Substanz ergaben:
0,6192 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.

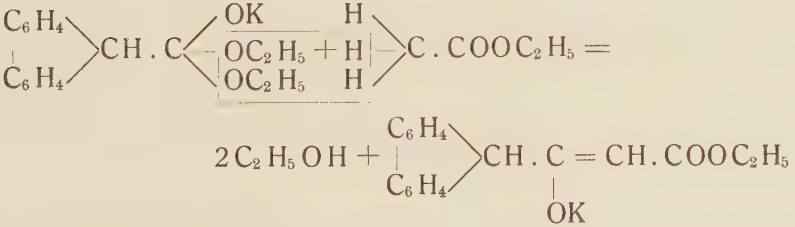
Ber. für $C_{20}H_{15}ON$		Gef.	
C	84,2 %	C	84,4 %
H	5,3 %	H	5,6 %
N	4,9 %	N	4,9 %.

Dieses Anilid ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden. [1])

Ich habe zunächst eine Kondensation mit Benzylcyanid und später auch mit Essigester versucht, wobei der Diphenylenessigester die Rolle der Esterkomponente spielen sollte:



bezw.:



Zu einer Lösung von Kalium in wasserfreiem Alkohol, (Verhältnis 1 : 3), wurde ein Mol Ester, gelöst in ca. der

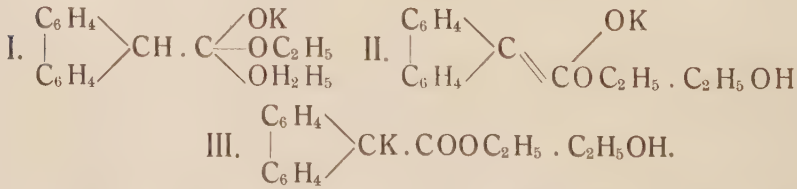
[1]) Siehe: Phenylamid der Fluoren-9-carbonsäure, Ber. d. d. ch. G. 29, 3065 (1896).

doppelten Menge wasserfreien Aethers und gemischt mit einem Mol Benzylcyanid zufließen gelassen. Es trat unter grünlicher Verfärbung der Flüssigkeit in der Kälte alsbald Abscheidung eines gelben Pulvers ein, das jedoch nicht das erwartete Kondensationsprodukt war, denn bei einer Wiederholung des Versuchs ohne Benzylcyanid, also lediglich durch Einwirkung einer ätherischen Lösung des Diphenylenessigesters auf Kaliumalkoholat entstand derselbe Körper. Bei dem Kondensationsversuch mit Essigester ward schließlich nach dem Ansäuern der Di-phenylenessigester fast quantitativ zurückerhalten.

Die Kaliumverbindung des Diphenylenessigesters.

Die eben erwähnte Verbindung scheint die Kaliumverbindung des Diphenylenessigesters zu sein, wobei allerdings ein Mehrgehalt von einem Mol Alkohol anzunehmen ist. Sie läßt sich auch als Additionsprodukt von einem Mol Kaliumäthylat an den Diphenylenessigäther auffassen:

Welches die Konstitution dieser Verbindung ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Man könnte dabei an folgende Formeln denken:



1) 0,2835 g Substanz ergaben 0,0737 g K_2SO_4,
2) 0,2835 g „ „ 0,0750 g K_2SO_4,
3) 0,3065 g „ „ 0,0832 g K_2SO_4.

Ber.	Gef.
12,1 % K	1) 11,7 % K,
	2) 11,8 % K,
	3) 12,2 % K.

Von den obigen Formeln würde I jenem Zwischenprodukt entsprechen, welches C l a i s e n bei den Esterkondensationen annimmt, dann aber hätte doch wohl eine Kondensation mit Benzylcyanid stattfinden sollen. Formel II und III stehen zu einander im Verhältnis von K e t o - u n d E n o l f o r m. Die Formel II würde die deutlich gelbe Farbe der Verbindung besser erklären, denn sie enthält an der 9-Stelle die Doppelbindung, welche bei den Fluorenderivaten stets die Farbigkeit bedingt. Formel II und III enthalten ferner den Alkohol als Krystallalkohol. Eine Bestimmung desselben durch Erhitzen der Substanz war nicht möglich, weil sie dabei tiefgehend zerstört wird. Auch der Versuch, den Alkohol durch Gewichtsabnahme beim Trocknen über Schwefelsäure zu bestimmen, ist nicht durchführbar, da hierbei eine Oxydation eintritt. Dieses geht sehr deutlich aus den Verbrennungsanalysen hervor, welchen die Kaliumverbindung unterworfen wurde. Ein Präparat, welches nur einen Tag gestanden hatte, ergab folgende Resultate:

I. 0,2317 g angewandte Substanz ergaben 0,5626 g CO_2 und 0,1240 g H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{19}O_3K$	Gef.
C 67,0 %	C 66,2 %
H 5,9 %	H 6,0 %

Diese Analyse gibt etwas zu wenig Kohlenstoff an, was auf einer Oxydation beruht, die im Verlaufe weiterer zwei Tage noch mehr fortschreitet, während die Substanz sich im Exsikkator befindet. Analyse II wurde mit einer Substanz, die zwei Tage alt war, ausgeführt:

II. 0,2707 g angewandte Substanz ergaben:
0,6504 g CO_2 und 0,1445 g H_2O.

	Gef.
C	65,5 %
H	6,0 %

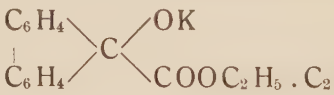
Nach drei Tagen stimmte das Resultat innerhalb der Fehlergrenze auf eine Substanz, die ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat:

III. A. 0,2058 g angewandte Substanz ergaben
0,4847 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.

B. 0,3062 g angewandte Substanz ergaben
0,0774 g K_2SO_4.

Ber. für $C_{18}H_{19}O_4K$		Gef.	
C	63,9 %	C	64,2 %
H	5,6 %	H	5,8 %
K	11,5 %	K	11,3 %.

Der Eintritt von Sauerstoff findet nachgewiesenermaßen an der Stelle 9 des Fluorens statt, so daß die oxydierte Verbindung wahrscheinlich die alkoholhaltige Kaliumverbindung des Diphenylenglykolsäureäthylesters ist:



Die Bildung derselben würde am besten aus der Formel III abzuleiten sein. Die unten erwähnte Isolierung von Diphenylenglykolsäureester aus einem älteren Präparat bestätigt diese Auffassung.

Nach diesen Erfahrungen wurde die Darstellung der Kaliumverbindung unter völligem Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre bewerkstelligt und nach zwei- bis dreistündigem Stehen im evakuierten Chlorcalciumexsikkator analysiert:

0,1805 g angewandte Substanz ergaben

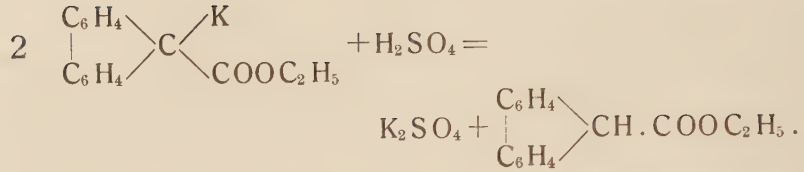
0,4428 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{19}O_3K$		Gef.
C	67,0 %	C 66,9 %
H	5,9 %	H 6,1 %.

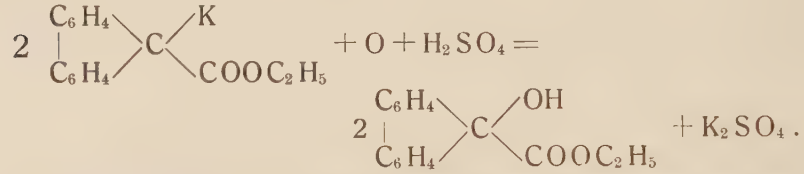
Zu ihrer Darstellung möchte ich noch folgendes bemerken:

Stellt man sie ohne Luftabschluß her, so muß der Kolben, nachdem die Ingredienzien gemischt sind, fortgesetzt umgeschwenkt werden. Der Körper erscheint dann nach ein bis zwei Minuten und beginnt sogleich sich allmählich zu oxydieren. Stellt man im Wasserstoffstrom dar, so kann das Umschwenken unterbleiben, da die aufsteigenden Gasblasen die Flüssigkeit genügend bewegen. Im letzteren Falle erscheint der Körper außerdem schön krystallin. Man saugt sofort ab und spült mit etwas wasserfreiem Aether nach, wobei man den Trichter zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einer, ein Chlorcalciumrohr tragenden Platte bedeckt. Die Ausbeute beträgt mindestens 80 % der Theorie. Die Verbrennung erfolgt, wie ich beobachtet habe, am besten in der Weise, daß man die Substanz mit einer Mischung aus gleichen Teilen Bleichromat und Kaliumbichromat im Schiffchen zunächst vorsichtig mit heißen Kacheln anwärmt.

Der Kaliumdiphenylenessigester bildet ein krystallines Pulver von der Farbe der Schwefelblumen. Unter dem Mikroskop beobachtet man kleine Prismen. Er ist sehr hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft ziemlich schnell zu einer braunen Schmiere. In Wasser ist er nur unter starker Trübung mit geringer, öliger Abscheidung löslich. Diese Flüssigkeit reagiert stark alkalisch. Ein genauer Schmelzpunkt kann, wie dies ja erklärlich ist nach den Angaben über seine Eigenschaften, nicht festgestellt werden. Wurde der frische Kaliumdiphenylenessigester mit verdünnter Schwefelsäure und Aether durchgeschüttelt, so wurde wieder Ester vom Schmelzpunkt 45 ° erhalten:



Ein mehrere Wochen trocken aufbewahrter Kaliumester jedoch ergab mit verdünnter Schwefelsäure den Diphenylenglykolsäureäthylester von 93°:



Hiermit finden die oben angeführten Analysen ihre experimentelle Bestätigung.

Darstellung der Diphenylenglycolsäure aus Diphenylenessigester.

Daß die Oxydation der Alkaliverbindungen des Diphenylenessigesters durch den aus der Luft, und nicht etwa aus irgend einer anderen Quelle stammenden Sauerstoff bewirkt wird, wurde durch die folgenden Versuche bewiesen. Bei diesen wurde an Stelle von Kalium Natrium angewendet, weil die Natriumverbindung des Diphenylenessigesters in der Reaktionsflüssigkeit leichter löslich ist und deshalb besser reagiert.

In einem völlig trockenem Kölbchen I wurden 0,5 g Natrium in 5 g wasserfreiem Alkohol gelöst und die Luft darin durch Einleiten von getrocknetem Wasserstoffgas verdrängt. Dann wurden 5,15 g Diphenylenessigester, in 10 g wasserfreiem Alkohol gelöst, zugegeben.

Gleichzeitig ward ein Parallelversuch mit den gleichen Mengenverhältnissen angestellt, nur wurde hierbei ein gut

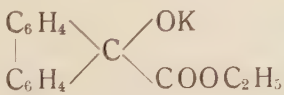
getrockneter Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt: Kölbchen II.

Der Inhalt von Kölbchen I blieb augenscheinlich völlig unverändert. Dieses wurde auch bestätigt, da nach dem Uebergießen mit etwas Aether und Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure der Diphenylenessigester quantitativ zurückerhalten wurde.

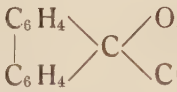
Der Kolbeninhalt von II wurde zunächst schmierig, dann steifbreiig weiß, daher wurde durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol, unter Wärmen im Wasserbade, zweimal wieder eine Lösung herbeigeführt und nach 1½ Tagen das Produkt mit Aether und verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Es verblieb ein rotbraunes Oel als Aetherrückstand. Uebergießt man dieses mit wenig Aether und rührt mit einem Glasstab durch, so entsteht plötzlich ein hellbrauner Brei, der nach einigen Stunden erhärtet ist. Wäscht man diesen mit Aether, so verbleibt ein weißer Rückstand, der nach dem Umlösen aus Benzol die farblosen, strahlenförmigen Krystalle, bezw. aus Wasser krystallisierend, die weißen, fettglänzenden Schuppen der Diphenylenglykolsäure vom Schmelzpunkt 167° ergab. Im Waschäther des weißen Rückstandes ist noch etwas unverseifter Diphenylenglykolester zu finden.

In einem einzigen, anderen Falle habe ich auch eine sehr geringe Menge von Bidiphenylenbernsteinsäureester erhalten, neben Diphenylenglykolsäure als Hauptprodukt.

Das Resultat des Experimentes ist also folgendes: eine alkoholische, alkalihaltige Lösung des Diphenylenessigesters erleidet bei Luftabschluß, außer der Umsetzung in die Alkaliverbindung, weiter keine Veränderung, durch Luftzutritt aber findet außerdem ziemlich rasche Oxydation statt. Es entsteht dabei als Oxydationsprodukt die Alkaliverbindung des Diphenylenglykolsäureesters, z. B.

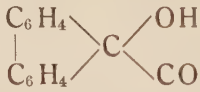


Diese Verbindung unterliegt leicht der Verseifung, so daß das Alkalisalz der Diphenylenglykolsäure als Endprodukt erscheint:



Bei Zutritt f e u c h t e r Luft wird der Diphenylenessigester in alkoholisch-alkalischer Lösung quantitativ in diphenylenglykolsaures Alkali übergeführt, wie folgender Versuch zeigt:

Man läßt eine Lösung von Natrium in 12 Teilen wasserfreiem Alkohol, versetzt mit einer ebenfalls absolut wasserfreien, ätherischen Lösung des Esters lose bedeckt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hat sich in der anfangs gelbbraunen und grünbläulich fluoreszierenden, klaren Flüssigkeit ein dichter, weißer Niederschlag ausgeschieden. Es ist dies das Natriumsalz der Diphenylenglykolsäure:



Demnach ist also Oxydation und Verseifung durch die Luft und ihre Feuchtigkeit eingetreten. Das Natriumsalz schmilzt bei 227°. Seine Analyse ergab aus

0,2472 g angewandter Substanz 0,0713 g Na_2SO_4

Ber. für $C_{14}H_9O_3Na$	Gef.
9,3 % Na	9,3 % Na.

Es war zur Analyse nicht umkrystallisiert worden. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Diphenylenglykolsäure. — Die Diphenylenglykolsäure in mehr oder minder guter Ausbeute ist das einzige, schließlich zu isolierende Reaktionsprodukt gewesen bei meinen Versuchen, ohne Luftabschluß das Alkalimetall des Kaliumdiphenylenessigesters mit Halogenverbindungen in Reaktion zu bringen. Der Ester scheint eben in alkalischer Lösung ein sehr großes Bedürfnis zur Aufnahme von Sauerstoff zu

haben und zieht diesen, wenn er ihm geboten wird, anderen Atomen und Resten entschieden vor. So war

I. bei dem bereits oben erwähnten Kondensationsversuch mit Benzylcyanid, nach dem Erhitzen des Kolbeninhaltes, (Kaliumalkoholat, Ester, Cyanid in ätherischer Lösung), eine, am Boden des Gefäßes befindliche, braune, schmierige Masse entstanden, die sich nach dem Ansäuern, Ausäthern und Umlösen aus Benzol als Diphenylenglykolsäure erwies. Die Ausbeute war eine gute. Die Hauptmenge des Benzylcyanides wurde in dem, über der schmierigen Masse stehenden Aether wieder gefunden.

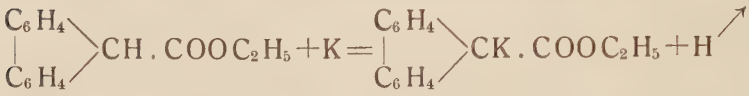
II. die Säure erhalten worden bei der Einwirkung von Jodäthyl oder -methyl auf Kaliumdiphenylenessigester nach dreistündigem Erhitzen in Aether. Der Filterrückstand enthielt neben etwas Jodkali und freiem Jod organische Substanz, die nach dem Ansäuern und Ausäthern sich als Diphenylenglykolsäure erwies. Im Filtrat des Rückstandes war eine geringe Menge eines, bei ungefähr 200 ° und 18 mm Druck destillierenden, grünlich-gelben Oels erhalten worden, dessen Analyse jedoch nicht auf Aethyldiphenylenessigester stimmte, auch die Verbrennung des Verseifungsproduktes lieferte keine befriedigenden Zahlen.

III. Kaliumdiphenylenessigester und Jodäthyl wurden in der Bombe auf 125 ° erhitzt. Als Filterrückstand verblieb Jodkali. Die Verseifung des öligen Filtrates ergab Diphenylenglykolsäure.

IV. Zu einer alkoholischen Lösung von Kaliumester wurde ziemlich rasch Brom zufließen gelassen (auf 1 Ester 2 Atome). Es entstand Bromkali, während im Filtrat die Glykolsäure sich nach dem Trocknen und Eindampfen ausschied. Ein Bromierprodukt entstand nicht.

V. Metallisches Kalium oder Natrium ward zu einer äthe-

rischen Lösung von Ester zugefügt. Es trat anfangs ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung auf unter Abscheidung deutlich ausgebildeter Krystalle:



Diese Reaktion hört jedoch sehr bald wieder auf, da die ausgeschiedenen Krystalle eine dicke Kruste um das Metall bilden und es dadurch der Einwirkung entziehen. Auch Schütteln hilft nichts. Wurde dann ein Halogenalkyl zugefügt, um die Reaktion wieder in Gang zu bringen, so entstand neben Halogenmetall, in der beschriebenen Weise isolierbare Diphenylenglykolsäure.

Die immer wieder von neuem und unter den verschiedensten Bedingungen erhaltene Diphenylenglykolsäure ist als solche nicht sogleich erkannt worden, weil die exsikkatortrockene Substanz noch ½ Mol Krystallwasser enthält. Es wurden deshalb die Eigenschaften dieses Reaktionsproduktes etwas näher untersucht. Sie seien hier angeführt und mögen, soweit sie noch unbekannt sind, zur Ergänzung der Literaturangaben über diese Säure dienen.

Das Analysenresultat war folgendes:

0,2312 g angewandte Substanz ergaben
0,6037 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_3 . ½ H_2O$	Gef.
C 71,5 %	71,2 %
H 4,3 %	4,7 %.

Diese Zahlen stimmen auf die mit ½ Mol Wasser krystallisierende Diphenylenglykolsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus getrocknetem Benzol wurden die Zahlen der wasserfreien Säure erhalten.

Mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt tritt bei etwa 140° intensive, indigoblaue Färbung auf. Beim Verdünnen

mit Wasser verschwindet diese Farbe sofort. Läßt man auf einem Uhrschälchen zu der Säure concentrierte Kaliumbicarbonatlösung zufließen, so beobachtet man lebhaftes Aufbrausen. In kochendem Wasser findet Lösung mit stark saurer Reaktion statt. Sofort nach dem Umkrystallisieren aus Wasser findet man den Schmelzpunkt zu 125 °, das ist die wasserhaltige Säure.[1]) Ich habe jedoch beobachtet, daß nach 12stündigem Trocknen im Exsikkator die Schmelztemperatur von 125 ° nicht mehr gefunden werden kann. Es scheint also, daß die Säure zunächst noch mehr als ½ Mol Krystallwasser enthält. Das Schmelzen geschieht unter Gasentwicklung zu einer nahezu farblosen Flüssigkeit. Beim Krystallisieren der Säure aus Benzol habe ich stets nur den Schmelzpunkt 167 ° beobachtet, dabei findet bei 130 ° ein Zusammensintern statt, darauf wird die Substanz zunächst wieder fest.

Beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure entstand der Diphenylenglykolsäureester in großen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 93 °.[2]) Der Ester zeigt ebenfalls, wie die Säure, die indigoblaue Färbung beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure. Beim Versetzen mit ganz verdünnter Eisenchloridlösung zeigen Säure wie Ester charakteristische Gelbfärbung. (Prüfung auf OH-Gruppen, Landwehr'sche Reaktion).

Die indigoblaue Färbung scheint ein Charakteristikum der Diphenylenglykolverbindungen zu sein, und ich will hier anschließend eine Beobachtung nicht unerwähnt lassen, die ich beim Erhitzen von lange (ca. 8 Monate) an der Luft gelagertem Diphenylenessigester mit concentrierter Schwefelsäure machte. Es trat zunächst intensive Blaufärbung auf und dann erst Grünfärbung. Frischer Diphenylenessigester wird, wie an anderer Stelle schon beschrieben, direkt grün. Daher scheint die an älterem Ester beobachtete Blaufärbung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, III. 3063 (1906).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10 a 534, (1877).

auf sehr allmähliche Oxydation hinzuweisen, die durch die Luft bewirkt wird. Eine deutliche Verschiebung des Schmelzpunktes nach dem des Glykolesters konnte jedoch nicht konstatiert werden.

Diphenylenessigester und Eisenchlorid in Eisessiglösung.

Der Versuch, Diphenylenessigester durch Eisenchlorid zu oxydieren, nahm einen anderen Verlauf. Die Reaktion solite ein Analogon bilden zur Oxydation des Formylfluorens zu Bi-Diphenylenbernsteinaldehyd.[1]) Erwartet wurde namentlich die Diphenylenglykolverbindung. Angewandt wurden auf eine Lösung von Diphenylenessigester in Eisessig ein Mol wasserfreies Eisenchlorid, ebenfalls in Eisessig gelöst. Nach 24stündigem Stehen wurde eine Stunde erhitzt. Die vorher braune Flüssigkeit nahm grünliche Farbe an und blieb auch nach dem Erkalten noch klar. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung entstand allmählich ein brauner, amorpher Niederschlag, in dessen Filtrat Ferrosalz nachweisbar war. Der Niederschlag wurde zur Befreiung vom anhaftenden Eisessig im Exsikkator neben Kali mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurde er mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, in der er sich löste, alsbald aber Eisenhydroxyd abschied. Im Filtrat von diesem war das Natriumsalz einer Säure enthalten,[2]) die durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht wurde und weiß amorph aussah. Sie wurde scharf getrocknet und erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol als Diphenylenessigsäure vom Schmelzpunkt 224 °. Auch die Krystallform stimmte.

---

[1]) Russ, Tübinger Diss. 1910.

[2]) Lässt man dieses einige Zeit stehen, so findet Abscheidung von gelb krystallisierendem Fluorenon statt.

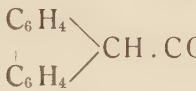
Analyse: 0,2131 g angewandte Substanz ergaben
0,6241 g CO_2 und 0,0926 g H_2O

Ber. für $C_{14}H_{10}O_2$	Gef.
C 80,0 %	C 79,9 %
H 4,8 %	C 4,9 %.

Die solcher Weise erhaltene Diphenylenessigsäure zeigte jedoch beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure zwischen 60° und 80° Blaufärbung, die allerdings bei höherer Temperatur in Grün überging, der charakteristischen Färbung der käuflichen Säure. Das Resultat der Reaktion ist also folgendes:

Der Ester war verseift worden und gleichzeitig hatte sich das Ferrisalz der Säure gebildet,

dieses gab dann mit Natronlauge Eisenhydroxyd und



Daß sich im Filtrat des Ferrisalzes Ferrosalz vorfindet, mag vielleicht darin seinen Grund haben, daß der bei der Verseifung abgespaltene Alkohol oxydiert wird.

Es folgen nunmehr Arbeiten, die unter Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt sind, um die Ueberführung des Diphenylenessigesters in Diphenylenglykolsäure zu verhindern.

Einwirkung von Jod auf den Kaliumdiphenylenessigester.

Synthese des Bidiphenylenbernsteinsäureäthylesters.

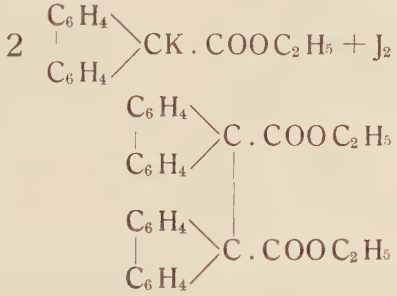
12,5 g Diphenylenessigester wurden in ca. der doppelten Menge wasserfreiem Aether gelöst und der Kolben mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr für Wasserstoff versehen. Nach dem Verdrängen der Luft aus dem Apparat wurden 2,1 g Kalium zugefügt, wobei das Aufhören der anfänglich deutlich sichtbaren Wasserstoffentwickelung abgewartet wurde. Sodann kamen 1 Molekül wasserfreier Alkohol zu. Das Metall verschwand nach ca. ½ Stunde und machte der, sich in gelblichen Krystallkrusten abscheidenden Kaliverbindung Platz. War dies geschehen, so wurde eine ätherische Lösung der auf ein Atom berechneten Menge Jod in Portionen zugesetzt und das Reaktionsgemisch ca. 2 Stunden in heißes Wasser gestellt. Wenn dabei der größte Teil des Aethers verdampft, so schadet das nichts, geht er ganz weg, so fügt man eine möglichst geringe Menge wieder zu. Die Aethermenge im Kolben soll überhaupt nur so viel betragen, daß man das feste Reaktionsprodukt gerade umschwenken kann. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit wenig Aether bis zur Entfernung der vom Jod herrührenden, braunen Farbe nach und spült dann vom Filterrückstand das Jodkali durch Wasser fort. Es verbleibt ein hellbrauner, krümeliger Körper, dessen Menge 6,5 g beträgt. Diesen krystallisiert man aus Alkohol um, und man erhält dann prächtige, nahezu farblose, kleine, harte Krystalle, die im Mikroskop als steile, abgeschnittene, vierseitige Doppelpyramiden erscheinen. Der Schmelzpunkt ist 168°. Auch in Benzol, Aether und Eisessig ist die Substanz löslich. Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt sogleich rötliche, bei 40—60° braune, immer dunkler werdende, bei 150° rotviolette, bei 200° dunkelgrüne, bei 240—250° braun-

schwarze Färbung auf. Es ist Bi-diphenylenbernsteinsäureäthylester:

Analyse: 0,1958 g angewandte Substanz ergaben
0,5814 g CO_2 und 0,0977 g H_2O

Ber. für $C_{32}H_{26}O_4$	Gef.
C 81,0 %	C 81,0 %
H 5,5 %	H 5,6 %.

Es ist also gelungen, 2 Moleküle Diphenylenessigester unter Wegnahme von je einem Wasserstoffatom zu verketten:



Der Bi-diphenylenbernsteinsäureester ist auf einem anderen Wege von Staudinger zuerst dargestellt worden.[1]) Zahlreiche von mir angestellte Versuche zur Verseifung des Esters hatten leider ebenso wenig den gewünschten Erfolg, wie die von Staudinger unternommenen.[2])

So trat z. B. beim Stehen der alkoholischen Lösung des Esters, sowohl mit der molekularen Menge alkoholischen Natrons, als auch mit der zehnfachen Menge, bei Zimmertemperatur keinerlei Veränderungen ein und zwar selbst noch nicht nach Ablauf von 11 bis 12 Tagen. Kocht man namentlich die mit der zehnfachen, der berechneten Menge an alkoholischem Natron versetzte, alkoholische Lösung des Esters auf dem Wasserbade während 2 bis 3 Tagen, so tritt unter ständig zunehmender dunkler Bräunung der an-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, III, 3062 (1906).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, III, 3062 (1906).

fangs fast farblosen, klaren Lösung, Zersetzung unter Abscheidung harziger Substanzen ein.

Auch bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur des in Salzsäure suspendierten Esters, tritt mit diesem keine Veränderung ein.

Kochen mit Säure, oder namentlich Einschlüsse im Rohr mit Säure oder Alkali, zerstören den Ester wieder. Das gleiche war auch der Fall beim Kochen des in Eisessig gelösten Esters mit Bromwasserstoffsäure.

Das Anhydrid dieser Säure scheint von Klinger[1]) gewonnen zu sein. Er bezeichnet es als Tetraphenylenbernsteinsäureanhydrid.

Die Methylierung des Diphenylenessigesters.

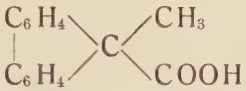
Die Reaktion zwischen dem, unter Wasserstoffatmosphäre gehaltenen Kaliumdiphenylenessigester mit einem Molekül Jodmethyl war deutlich sichtbar. Das Jodkali ward in theoretischer Menge abgeschieden. Als Aetherrückstand verblieb eine braune, viscose Flüssigkeit von 52 g Gewicht aus 50 g angewandtem Diphenylenessigester. Sie krystallisierte nicht und war der Analyse zufolge noch nicht rein. Sie wurde mit alkoholischem Natron verseift:

9-Methylfluoren-9-carbonsäure. — Diphenylenpropionsäure. — Methyldiphenylenessigsäure.

Beim Kochen mit alkoholischem Natron entstand fast sofort ein dicker Krystallbrei, der noch ca. ein bis zwei Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten ward mit Wasser versetzt, wobei Lösung eintrat. Der Alkohol wurde abgedampft. Nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure ward die ausgeschiedene, weiße Säure abfiltriert, ge-

[1]) Annalen 338, 237 (1912).

waschen und getrocknet. Die entstandene Methyldiphenylenessigsäure:



war in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten worden.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, warmem Eisessig, schwer löslich in Petroläther. Aus Benzol umkrystallisiert erscheint sie in Form langer, prismatischer Nadeln, die in der Mutterlauge farblos und durchsichtig sind, aber bereits während des Absaugens unter Zerbröckelung porzellanartig weiß werden. Krystallbenzol konnte jedoch nicht festgestellt werden, wahrscheinlich verflüchtigt sich dieses während des Absaugens.

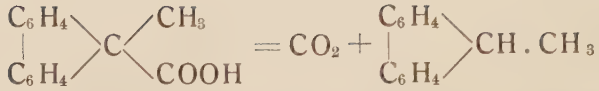
Analyse: 0,2028 g angewandte Substanz ergaben
0,5977 g CO_2 und 0,0970 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$	Gef.
C 80,4 %	C 80,4 %
H 5,35 %	H 5,35 %.

Beim Uebergießen der Methylsäure mit concentrierter Schwefelsäure tritt bei gewöhnlicher Temperatur Lösung und intensive Gelbfärbung ein. Bei ca. 50 ° erscheint eine goldbraune, bei 60 ° eine etwa granatrote Färbung. Um 140 ° herum erscheint wieder das Goldbraun, das gegen 180 ° in ein klares Braungrün übergeht, gegen 220 ° tritt Trübung ein.

Kohlensäureabspaltung aus Methyldiphenylenessigsäure. — 9-Methylfluoren.

Die Methyldiphenylenessigsäure spaltet beim Erhitzen im Oelbad auf 250 ° am Rückflußkühler Kohlensäure ab und geht in Methylfluoren über:



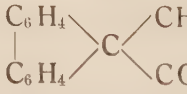
Die Operation muß mehrere Stunden bis zur Beendigung der sichtbaren Kohlensäureentwicklung fortgesetzt werden. Dann prüft man den Schmelzpunkt des erkalteten und wieder erstarrten Reaktionsproduktes. Er muß bei 46° liegen. Krystallisiert man nun aus sehr wenig Alkohol um, so kann es vorkommen, daß eine geringe Menge zuerst ausfallender Krystalle einen höheren Schmelzpunkt hat. Sie ist zu entfernen und nochmals zu erhitzen. Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisiert schließlich das äußerst leicht lösliche Methylfluoren aus. Es ist etwas gelb gefärbt. Man kann es aber leicht farblos erhalten durch Destillation im Vakuum. Bei 15 mm Druck destilliert es zwischen 154° bis 156° über. Dies möge zur Ergänzung der Literaturangaben über diesen, bereits von Denschaus Methylfluorenoxalester dargestellten Körper dienen. Das ölige Destillat erstarrt bald zu weißen, krystallinen Schuppen. Der Schmelzpunkt wurde zu 44° bis 45° gefunden, Literaturangabe: 46° bis 47°.

Das Methylfluoren ist in Alkohol, Benzol, Petroläther, Aether und Eisessig leicht löslich.

Ausbeute: aus 10 g Methyldiphenylenessigsäure wurden 7 g Methylfluoren erhalten, das sind 87 % der Theorie.

Beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes mit concentrierter Schwefelsäure tritt gegen 200° Bräunung der klaren Lösung ein, die über 200° unter Trübung immer dunkler wird.

Methyldiphenylenessigsäureäthylester.



Die Reindarstellung dieses Esters gelingt durch Veresterung der Säure mittels gasförmiger Salzsäure in absolut

alkoholischer Lösung. Dabei wurden aus 11,5 g Methyldiphenylenessigsäure 13 g Ester erhalten, d. i. quantitative Ausbeute.

Der Ester destilliert unter 14 mm Druck bei 188° bis 190° als ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erst nach Verlauf mehrerer Wochen tritt völlige Erstarrung zu einem strahlig-krystallinen Gefüge ein vom Schmelzpunkt 33°. Die Krystallmasse ist äußerst leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Petroläther und Eisessig.

Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt bei gewöhnlicher Temperatur gelbgrüne Färbung auf, die ab ca. 50° braungold und gegen 80° rotbraun wird, dann wird sie dunkelrot und gegen 170° undurchsichtig, ab 200° schlägt sie nach grün um und nach dem Aufkochen wird sie schmutzig.

Analyse: 0,2012 g angewandte Substanz ergaben

0,5963 g CO_2 und 0,1143 g H_2O

Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef.
C 80,95 %	C 80,8 %
H 6,35 %	H 6,4 %.

Die Aethylierung des Diphenylenessigesters.

Durch die Lösung des Esters in getrocknetem Aether ward trockener Wasserstoff geleitet, dann die einem Atom entsprechende Menge Kalium zugegeben, welche schließlich durch Zusatz von einem Molekül wasserfreien Alkohols zur völligen Reaktion gebracht wurde, wie dies oben beschrieben ist. Unter beständigem Fortsetzen des Einleitens von Wasserstoff wurde auf dem Wasserbad erwärmt und durch den Kühler ein kleiner Ueberschuß von Jodäthyl zugefüllt. Es trat deutlich sichtbare Reaktion ein. Die gelblichen Krusten der Kaliumverbindung verschwanden nach einer Viertelstunde und weißes, pulvriges Jodkalium schied sich aus. Nach dem Absaugen erwies es sich, daß das Kaliumjodid

in theoretischer Ausbeute entstanden war. Das Filtrat bildete nach Verdampfen des Aethers eine braune, sirupöse Flüssigkeit, die bei 15,5 mm Druck destilliert, zwischen 192° bis 196° ein grünlich gelbes Oel lieferte, dessen Analyse jedoch trotz wiederholter Destillation auf Aethyldiphenylenessigsäureäthylester berechnet, stets ca. 1 % Kohlenstoff zu viel ergab. Dies rührt, wie unten ausgeführt wird, von einem Gehalt an Aethylfluoren her. Der Ester wurde dann aus der Säure in reinem Zustand erhalten (s. unten).

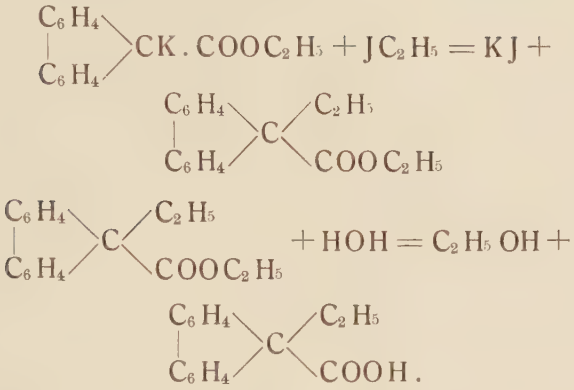
Aethyldiphenylenessigsäure. — α-Diphenylenbuttersäure. — 9-Aethylfluoren-9-carbonsäure.

Der rohe, ölige Ester wurde durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali der Verseifung unterworfen. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und die ausgeschiedene weiße Trübung ausgeäthert. Die Hauptmenge des Aethers destilliert man ab und läßt dann krystallisieren. Das Ausgeschiedene streicht man, wenn nötig, auf Ton. Zum Umkrystallisieren ist Benzol zu verwenden. Die erhaltenen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 154° bis 155° und sind große, gut ausgebildete, farblose, durchsichtige Tafeln von rhombischem Umriß, die an der Luft sehr rasch porzellanartig weiß und spröde werden, so daß sie beim Berühren zerbröckeln. In der Mutterlauge bleiben die Krystalle farblos und durchsichtig. Die Analyse der verwitterten, im Exsikkator getrockneten Krystalle ergibt die Prozentzahlen der Aethyldiphenylenessigsäure:

Analyse: 0,2175 g angewandter Substanz lieferten 0,6445 g CO_2 und 0,1148 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C 80,7 %	C 80,7 %
H 5,9 %	H 5,9 %.

Chemischer Vorgang:

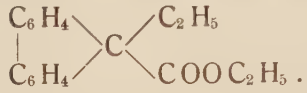


Die Säure ist leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig, sehr schwer, bezw. nicht löslich, in Petroläther und Wasser, letzterem wird kaum merkliche, schwach saure Reaktion nach dem Kochen erteilt.

Daß die Aethyldiphenylenessigsäure an der Luft porzellanweiß und spröde wird, rührt daher, daß sie sich aus Benzollösung mit einem Molekül Krystallbenzol ausscheidet. Zur Bestimmung des Gehaltes an Krystallbenzol wurden 0,1624 g der frisch abgesaugten Säure im evakuierten Exsikkator ein bis zwei Tage getrocknet. Dann war das Gewicht konstant geblieben, auch ein Erhitzen auf 80 ° änderte nichts mehr daran. Die Gewichtsabnahme betrug 24,75 %. Berechnet auf $C_{16}H_{14}O_2 . C_6H_6$ hätte eine Abnahme von 24,7 % erfolgen müssen.

Durch ihr Vermögen, ein Molekül Krystallbenzol zu binden, unterscheidet sich die Aethylsäure von der Diphenylenessigsäure, welche dies, wie ich konstatierte, nicht tut. In Natronlauge löst sich die Aethylsäure und ist daraus durch Schwefelsäure wieder fällbar. Mit concentrierter Schwefelsäure erhitzt, nimmt die Säure bei 60 ° Rosafarbe an, bei 150 ° wird sie grün und geht dann in blaugrün über, bei 210° tintenfarbig und bei ca. 260 ° schmutzigrotviolett.

Aethyldiphenylenessigsäureäthylester.



Wie bemerkt, erwies sich der, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumdiphenylenessigester als grünlich-gelbes Oel erhaltene Aethyldiphenylenessigester, nach den angestellten Analysen, als nicht ganz rein. Die Reindarstellung gelang aber beim Einleiten von Salzsäuregas in die heiße, allmählich erkaltende, alkoholische Lösung reiner Aethyldiphenylenessigsäure. Nach völliger Sättigung mit Salzsäure wurde noch über Nacht stehen lassen und dann im Wasserbade auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Aether mit wenigen Kubikzentimetern Natronkarbonatlösung durchgeschüttelt, bis er völlig neutral reagierte, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand verblieb ein schwach gefärbtes Oel, das bei 14,5 mm Druck zwischen 195° bis 205° destillierte. Als analysenreines Produkt wurde schließlich das bei gleichem Druck zwischen 200° bis 205° übergehende aufgefangen. Dieses bildete eine ölige, wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit mit folgendem Verbrennungsergebnis:

0,2018 g angewandte Substanz lieferten

0,6005 g CO_2 und 0,1202 g H_2O

Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$		Gef.	
C	81,2 %	C	81,2 %
H	6,8 %	H	6,7 %.

Vergleicht man die Siedepunkte des aus der Säure erhaltbaren, reinen Aethyldiphenylenessigesters: 200° bis 205°, 14,5 mm p, und des aus der Kaliumverbindung mit Jodäthyl entstehenden, rohen Esters: 192° bis 196°, 15,5 mm p, so bemerkt man eine Verschiebung des Destillationspunktes nach dem des flüsigen Aethylfluorens hin. Die

Bildung dieses Aethylfluorens geschieht jedenfalls unter dem Einflusse der alkalischen Flüssigkeit bei der Einwirkung des Jodäthyls auf den Ester. Dabei spaltet ein geringer Teil des gebildeten Aethyldiphenylenessigesters nach Verseifung Kohlensäure ab und geht in Aethylfluoren über. Infolge des raschen Verlaufes der Aethylierung aber kommt es nicht zur Bildung größerer Mengen des Kohlenwasserstoffes. Eine solche Kohlensäureabspaltung in alkalischer Lösung ist am klarsten beobachtet und experimentell erwiesen worden bei der Benzylierung des Diphenylenessigesters.

Kohlensäureabspaltung aus Aethyldiphenylenessigsäure. — 9-Aethylfluoren.

Beim Erhitzen der Aethylsäure auf 230° bis 240° tritt Kohlensäureabspaltung ein und Umwandlung in ein Oel, das nach der Destillation im Vakuum grüngelb aussieht. Es ist sauerstoffrei und seine Analyse stimmt auf Aethylfluoren:

0,1909 g angewandte Substanz ergaben
0,6470 g CO_2 und 0,1234 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{14}$		Gef.
H	92,8 %	C 92,5 %
H	7,2 %	H 7,2 %.

Das Oel ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Versuch, die Kohlensäure der Aethyldiphenylenessigsäure durch Destillation im Vakuum abzuspalten, gelang nicht, sondern es ward fast reine Aethylsäure wieder erhalten, da der Schmelzpunkt des Destillationsproduktes nur von 154° auf 144° herunter gegangen war. Die Abspaltung der Kohlensäure wird erst nach sehr langem Erhitzen (1—2 Tage) bei gewöhnlichem Druck oder im eingeschlossenen Rohr vollständig. Man erkennt die Beendigung der Reaktion daran, daß im

Rückstand beim Erkalten keine Krystallisation mehr eintritt. Rascher verläuft die Abspaltung beim Erhitzen mit Natronkalk im Vakuum, wobei das Aethylfluoren abdestilliert.

W. Wislicenus und Densch [1]) beschreiben ein krystallisierendes Aethylfluoren vom Schmelzpunkt 107° bis 108°, welches aus Aethylfluorenoxalester durch Spaltung mit Natronlauge erhalten ward. Da ich aus dem Diphenylenessigäther nur ein öliges Aethylfluoren erhalten konnte, so habe ich die Angaben von Densch nachgeprüft. Danach verhält sich die Sache folgendermaßen:

Nach der Spaltung des Aethylfluorenoxalesters durch Natronlauge entstand ein braunes Oel, wie es auch Densch in seiner Dissertation [2]) angibt. Es siedet nach Densch zwischen 165° bis 166° bei 13 mm Druck, während ich den Siedepunkt zu 169° bis 170° bei 14 mm Druck fand. Densch hat also offenbar das ölige Aethylfluoren in Händen gehabt und wahrscheinlich auch analysiert. Er hat es dann aber verwechselt mit einer Krystallisation oder mit Krystallen, die aus diesem Oel sich ausscheiden und nach Densch den Schmelzpunkt 107° bis 108° haben. Auch ich fand das Oel aus Aethylfluorenoxaläther zum Teil in farblose Krystalle erstarrt. Als ich letztere nach der Isolierung vom nichterstarrenden, ölig bleibenden Destillationsanteil durch wiederholte Destillation reinigte, stieg der Schmelzpunkt dieses festen Produktes auf 112° bis 113°, und die Analyse ergab dann, daß diese feste Substanz nichts anderes als F l u o r e n war. Aus Alkohol krystallisierte sie genau in den Formen des reinen Fluorens.

Analyse: 0,1979 g angewandte Substanz ergaben
0,6821 g CO_2 und 0,1080 g H_2O

Ber. für $C_{13}H_{10}$	Gef.
C 94,0 %	C 94,0 %
H 6,0 %	H 6,1 %.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 763. (1902).
[2]) Würzburg 1902, S. 26.

Das aus dem Aethylfluorenoxaläther entstandene Oel dagegen wurde durch Wasserdampf- und Vakuumdestillation nochmals gereinigt und zeigte dann die Analysenzahlen, die dem Aethylfluoren zukommen:

0,2068 g angewandte Substanz ergaben

0,7027 g CO_2 und 0,1298 g H_2O

Ber. für $C_{15}H_{14}$	Gef.
C 92,8 %	C 92,7 %
H 7,2 %	H 7,0 %.

Bei meinen Versuchen erhielt ich 7 g krystallisiertes Fluoren neben 18 g flüssigem Aethylfluoren.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über das 9-Aethylfluoren sind also zu korrigieren: es ist ein Oel von schwach gelblich-grüner Färbung, das selbst beim Abkühlen in einer Kochsalz-Eismischung nicht erstarrt. Unter 14 mm Druck destilliert es bei 169° bis 171°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es ist in den gebräuchlichsten, organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus Aethyldiphenylenessigsäure kann es durch Kohlensäureabspaltung glatt und quantitativ gewonnen werden.

Daß bei der verseifenden Spaltung des Aethylfluorenoxaläthers neben Aethylfluoren auch noch Fluoren entsteht, kann nur darauf beruhen, daß der Aethylfluorenoxaläther nicht rein gewonnen werden konnte, was auch den Angaben von Densch entspricht. Jedenfalls enthält er noch unveränderten Fluorenoxaläther, der bei der Spaltung Veranlassung zur Entstehung von Fluoren gibt.

Substitutionsversuch an der $>CHC_2H_5$-Gruppe im Aethylfluoren.

Nach Weißgerber wurde ein Verfahren zur Gewinnung des Fluorens aus dem Steinkohlenteer patentiert, das sich auf den Ersatz eines Wasserstoffatomes der CH_2-Gruppe

durch Alkalimetall gründet.[1]) Damit hatten die sauern Eigenschaften dieser Methylengruppe, die zuerst von W. Wislicenus und J. Thiele bei den Kondensationen des Fluorens mit Oxalester und Benzaldehyd aufgedeckt wurden,[2]) eine weitere experimentelle Bestätigung erfahren. Wie die vorliegende Arbeit beweist, läßt sich auch das zweite Wasserstoffatom unter gewissen Bedingungen substituieren, wenn das erste durch den Karbäthoxylrest, der ebenfalls, wie die beiden negativen Phenylengruppen acidifizierend wirkt, vertreten ist. Dies ist jedoch nicht möglich im Aethylfluoren. Hier schwächt der neutrale Aethylrest den sauren Einfluß der Phenylengruppen derart ab, daß sich das zweite Wasserstoffatom nicht mehr durch Kalium ersetzen läßt. Das Aethylfluoren wurde im Oelbad mit metallischem Kalium bis über 250° erhitzt und sodann Jodäthyl einwirken gelassen, um zum Diäthylfluoren zu gelangen, es wurde jedoch Aethylfluoren zurückerhalten.

Die Allylierung des Diphenylenessigsäureäthylesters.

Nachdem sich im Wasserstoffstrome die Bildung des Kaliumdiphenylenessigesters vollzogen hatte, wurde ein Molekül Allylbromid nach und nach zugesetzt. Die Reaktion war lebhaft. Es schied sich Kaliumbromid aus und im ätherischen Filtrat verblieb nach Abdestillation des Aethers ein Rückstand in Form eines trüben, braunen, schleimigen Oeles. Dieses wurde direkt verseift, da es nach den bisherigen Erfahrungen bei der Methylierung, Aethylierung etc. aussichtslos schien, durch Vakuumdestillation ein analysenreines Produkt zu erzielen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, II, 2914. (1908), bezw. Zentralbl. 1901, II, 304.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, II, 1659. (1901).

Allyldiphenylenessigsäure. — 9-Allylfluoren-9-carbonsäure.

30 g des braunen, öligen Rohproduktes wurden als Allyldiphenylenessigester berechnet, mit einer Lösung von 2,5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und 2,0 g Wasser versetzt. Die Mischung ward 8 Stunden über freier Flamme im Sieden gehalten und dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es hatte sich ein festes, weißes Natriumsalz abgeschieden. Der überstehende Alkohol war braun gefärbt. Wurde das Ganze mit Wasser übergossen, so trat starke Trübung auf, die ausgeäthert wurde.

Der Aether hinterließ ein braunes Oel, welches nach der Destillation im Vakuum sich als völlig reines Allylfluoren erwies, im Gewichte von 12 g.

Die nach dem Ausäthern klare, wässrige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aether hinterließ ein, beim Einstellen in Kältemischung und Reiben mit dem Glasstabe, nicht ganz leicht zu kleinen, farblosen Krystallen erstarrendes Oel. Umkrystallisiert wurde aus einer Mischung von ganz wenig Benzol mit einer größeren Menge Petroläther. Bei langsamer Krystallisation erhält man doppeltlanzettförmige, derbe, farblose Krystalle, die beim Stehen an der Luft porzellanartig weiß werden und leicht zerbröckeln. Der Schmelzpunkt ist 132,5°, jedoch tritt bereits viel früher ein Sintern ein. Gegen 134° wird die Schmelze klar unter Gasentwickelung. Dieser Körper ist Allyldiphenylenessigsäure. Die erhaltene Menge reiner Säure betrug 9 g. Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Eisessig, schwerer in Petroläther und unlöslich in Wasser, auch beim Kochen, jedoch wird diesem saure Reaktion erteilt.

Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt Gelbfärbung auf, die gegen 50° in ein klares Orange übergeht. Dann erfolgt eine langsam fortschreitende Bräunung und ab ca. 200° tritt plötzlich Trübung ein.

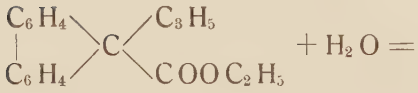
Zur Analyse ward der Körper einige Stunden auf 80° gehalten. Die Verbrennung von:

0,2047 g angewandter Substanz ergab

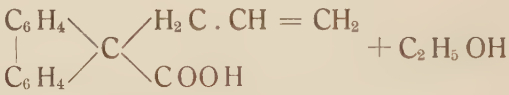
0,6121 g CO_2 und 0,1015 g H_2O

Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gef.
C 81,6 %	C 81,55 %
H 5,6 %	H 5,55 %.

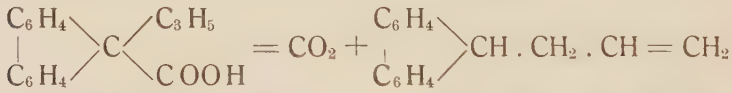
Chemischer Vorgang:



$+ H_2O =$



Ein Teil der Säure zerfällt aber schon während des Verseifungsprozesses in Allylfluoren und Kohlensäure:

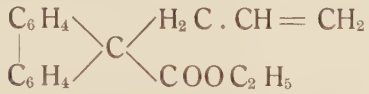


Aus dem rohen Allyldiphenylenessigsäureester waren 35 % reine Allyldiphenylenessigsäure und 54 % reines Allylfluoren entstanden. Beim Umkrystallisieren der Allyldiphenylenessigsäure aus Benzol-Petroläthermischung nimmt die Säure etwas Krystallbenzol auf. Darauf deutet ja schon der Uebergang der zunächst farblosen Krystalle zu porzellanweißen beim Stehen an der Luft hin. Es scheint ein halbes Molekül Krystallbenzol aufgenommen zu werden. Dieses geht jedoch so leicht weg, daß es nicht möglich war, bessere Bestimmungen zu erzielen als diese:

Gefunden: I. 13,7 %. II. 14,2 %.
Berechnet sind: 15,6 %.

Jedenfalls aber wird man gut tun, die Säure vor dem Analysieren bei 80° zu trocknen.

Allyldiphenylenessigsäureäthylester.



Zur Reindarstellung dieses Esters löse man ganz reine Allyldiphenylenessigsäure in absolutem Alkohol und leite gasförmige Salzsäure ein. Nach dem Stehen über Nacht dampft man im Wasserbade zu einem Drittel des ursprünglichen Volumens ein und versetzt mit Wasser. Dann nimmt man mit Aether auf, schüttelt diesen mit wenigen Kubikzentimeter Natriumkarbonatlösung durch und verdampft nach dem Trocknen den Aether. Der Rückstand destilliert im Vakuum unter 14 mm Druck zwischen 200° bis 203° und geht als lichtbrechendes, dickes, klares, fast farbloses Oel über.

Analyse: 0,2187 g angewandte Substanz ergaben

0,6600 g CO_2 und 0,1261 g H_2O

Ber. für $C_{19}H_{18}O_2$		Gef.	
C	82,0 %	C	82,3 %
H	6,5 %	H	6,45 %

Die Ausbeute ist quantitativ.

Kohlensäureabspaltung aus Allyldiphenylenessigsäure. — 9-Allylfluoren.

Die Bildung des Allylfluorens bei der Verseifung des Esters ist schon oben erwähnt. Beim Erhitzen der Säure auf 240° bis 250° tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein. Nach deren Beendigung findet man eine braune, klare, gallertige Schmelze vor. Es ist rohes Allylfluoren, welches zur Reinigung mit Wasserdampf zu destillieren ist. Der Kohlenwasserstoff geht nur sehr langsam über. Es sammeln sich also große Mengen Wasser an. Unter diesen

Umständen leidet die Ausbeute. So wurden aus 8 g Säure nur 2 g gereinigtes Allylfluoren erhalten. Das Wasserdampfdestillat zieht man mit Aether aus und destilliert dessen Rückstand im Vakuum. Bei 13 mm Druck und 174° bis 176° geht dann das analysenreine Allylfluoren als klares, gelbes, stark lichtbrechendes, ziemlich dünnflüssiges Oel über.

Analyse: 0,2012 g angewandte Substanz ergaben
0,6895 g CO_2 und 0,1238 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{14}$	Gef.
C 93,2 %	C 93,5 %
H 6,8 %	H 6,9 %.

Allylfluorendibromid.

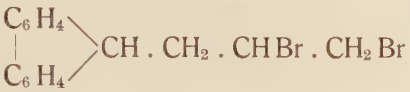
Zu einer Lösung von einem Molekül Allylfluoren in wenig Chloroform wurden zwei Atome Brom zugetropft. Hierbei wurde das Auftreten von Reaktionswärme deutlich verspürt. Dann wurde das Chloroform abgedampft. Versucht man jetzt zur Reinigung im Vakuum zu destillieren, so tritt starke Zersetzung ein. Deshalb wurde der Chloroformrückstand zur Befreiung von etwaigem überschüssigem Brom mit Aether aufgenommen und mit Natriumthiosulfat durchgeschüttelt. Der getrocknete Aether hinterließ ein Oel vom Aussehen und von etwas dickerer Konsistenz wie Melassesirup. Von diesem glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu können, daß es nach Ablauf längerer Zeit noch anfängt zu krystallisieren. Leider ist es mir nicht möglich, diese Vermutung noch abzuwarten.

Die Brombestimmung ergab aus
0,183 g angewandter Substanz: 0,185 g AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{14}Br_2$	Gef.
43,7 %	43,0 %.

Unterläßt man das Durchschütteln des bromierten Allylfluorens mit Natriumthiosulfat, so findet man zuviel Brom.

Jedenfalls ist aus der Analyse zu ersehen, daß zwei Atome Brom in den Kohlenwasserstoff eingetreten sind. Die Formel dieses Körpers dürfte demnach lauten:



Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie.

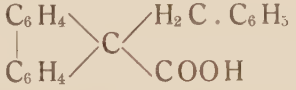
Wurde das in etwas Alkohol gelöste Allylfluorendibromid mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis übergossen, so erfolgte sofort Abscheidung von Kaliumbromid in theoretischer Menge. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Stehen über Nacht wurde vom Bromkali abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es verblieb ein verharzender Rückstand, der sich beim Versuch, ihn im Vakuum zu destillieren, zersetzte.

Die Benzylierung des Diphenylenessigsäureesters.

Nach der Einwirkung von metallischem Kali auf die ätherische Lösung des Esters unter Wasserstoffatmosphäre ward überschüssiges Benzylchlorid portionenweise zufließen gelassen. Es trat lebhafte Reaktion unter Erwärmung ein. Nach Einstellen des Kolbens in heißes Wasser wurde sein Inhalt dickflüssig, dazu schied sich etwas weißes Pulver aus. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom verblieb auf dem Filter ein Rückstand von Chlorkalium und etwas organische Substanz. Diese läßt sich nicht durch Aether ausspülen, auch nicht auskochen. Durch den Waschäther hatten sich aus dem dickflüssigen Filtrat würfelförmige Krystalle ausgeschieden, die später, in größerer ätherischer Verdünnung, nadelförmig wurden. Diese Krystallisationen, sowie die auf dem Filter verbliebene organische Substanz, erwiesen sich als Kaliumsalz der Benzyldiphenylenessigsäure. Das Filtrat wurde daher, um auch die

letzten Reste des Kaliumsalzes zu gewinnen, mit kaltem Wasser ausgeschüttelt. Das Wasser, sowie das krystallisierte Kaliumsalz, samt dem auf dem Filter verbliebenen Anteil, wurde angesäuert, wobei starke Trübung auftrat, und ausgeäthert. Der Aetherrückstand war großblätterig krystallin.

Ausbeute: aus 25 g Diphenylenessigester 4 g rohe Benzyldiphenylenessigsäure:



Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dann farblose, glänzende, unregelmäßig gestaltete Blättchen vom Schmelzpunkt 201 °bis 202 °.

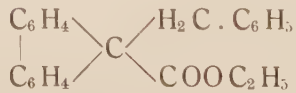
Analyse: 0,2267 g angewandte Substanz ergaben
0,6984 g CO_2 und 0,1082 g H_2O

Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$		Gef.	
C	84,0 %	C	84,0 %
H	5,3 %	H	5,3 %.

Farbenreaktion mit concentrierter Schwefelsäure: bei niedriger Temperatur gelb, dann vorübergehend fast farblos, weiterhin orange-braunrot, welches rotbraun wird.

Löslichkeitsverhältnisse: unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

Das von dem Kaliumsalz schließlich durch Ausschütteln mit Wasser befreite erste Filtrat ergab nach dem Trocknen einen völlig blättrig krystallisierenden Rückstand von 25 g Benzyldiphenylenessigester (aus 25 g angewandtem Ester):



Er ward aus Alkohol umkrystallisiert. Dieser neue Ester hat den Schmelzpunkt 90 °bis 91 ° und bildet feine, glitzernde

Kryställchen von weißer Farbe mit einem Stich ins Gelbliche. Unter dem Mikroskop sieht die Mehrzahl der Krystalle wie farblose, scharfkantige, tadellos ausgebildete Oktaeder aus. Der Körper ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: 0,2114 g angewandte Substanz ergaben
0,6517 g CO_2 und 0,1175 g H_2O

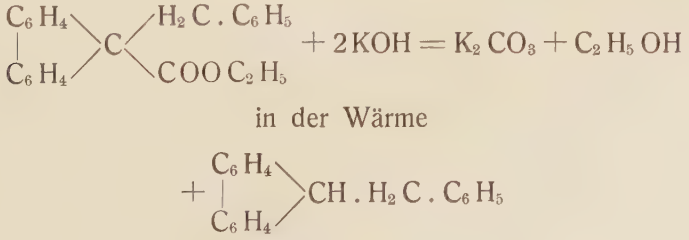
Ber. für $C_{23}H_{20}O_2$	Gef.
C 84,15 %	C 84,1 %
H 6,1 %	H 6,2 %.

Beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure tritt zunächst eosinfarbene Fluorescenz auf, dann gelbgrüne, braungrüne, rotbraune Färbung.

Resultat der Benzylierung: es hatte sich etwas über 85 % Benzyldiphenylenessigester gebildet, von diesem sind ca. 14 % gleichzeitig verseift worden. Möglicherweise ist daran ein kleiner Ueberschuß von Kalium schuld gewesen.

9-Benzylfluoren.

Interessant sind die Ergebnisse der Verseifung des Benzyldiphenylenessigesters. In der Wärme wird durch alkoholisches Kali außer der Estergruppe auch noch Kohlensäure abgespalten, und es entsteht Benzylfluoren. Diese Erscheinung bildet ein Analogon zur Acetessigesterverseifung.



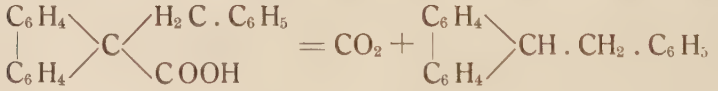
Die Analyse dieses Verseifungsproduktes ergab folgende Werte :

0,1858 g angewandte Substanz lieferten
0,6386 g CO_2 und 0,1040 g H_2O

Ber. für $C_{20}H_{16}$	Gef.
C 93,75 %	C 93,7 %
H 6,25 %	H 6,3 %.

Die Ausbeute beträgt 90 % und dürfte diese und mehr noch die weiter unten beschriebene Methode die beste Darstellungsweise dieses von Thiele und Henle[1]) aufgefundenen Körpers sein. Der Schmelzpunkt liegt um 4° bis 5° höher als ihn die genannten Forscher angeben, ich fand 134° bis 135°.

Beim Erhitzen der bei 201° bis 202° schmelzenden Benzyldiphenylenessigsäure auf 225° bemerkt man eine Gasentwickelung. Die Säure wurde deshalb mehrere Stunden im Metallbad auf 240° bis 250° gehalten. Es trat Kohlensäureabspaltung ein, während der Rückstand teilweise sublimiertes Benzylfluoren in nahezu quantitativer Ausbeute war:

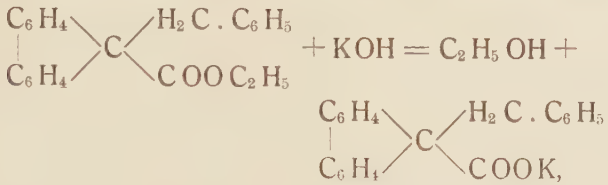


Benzyldiphenylenessigsäure. — 9-Benzylfluoren-9-carbonsäure.

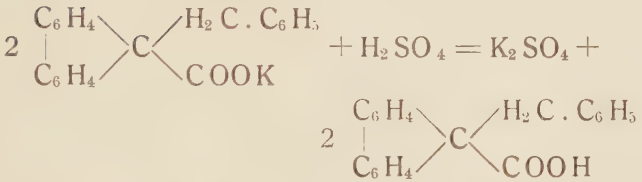
Die kalte Verseifung des Benzyldiphenylenessigesters ergibt nach mehrstündigem Stehen mit alkoholischem Kali einen plötzlich erstarrenden Krystallbrei, der aus langen, weißen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln besteht. Diese stellen das Kaliumsalz der Benzyldiphenylenessigsäure dar.

[1]) Annalen 347, 298. (1906).

Es ist in Wasser löslich mit ganz schwach alkalischer Reaktion. Auf Zusatz verdünnter Säuren entsteht eine weiße Fällung, die sich nach dem Ausäthern als die oben beschriebene Benzyldiphenylenessigsäure erweist. Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug 4 g, Theorie 5,1 g. Die Ausbeute der aus ihrem Salze gewonnenen Säure war so gut wie quantitativ.



bei gewöhnlicher Temperatur



Im Vorhergehenden ist berichtet, wie das benzylierte Fluoren entweder entsteht bei warmer Verseifung von Benzyldiphenylenessigester oder durch Kohlensäureabspaltung aus Benzylfluorencarbonsäure. In beiden Fällen erhält man die krystalline Form vom Schmelzpunkt 134° bis 135°. Zu diesen Darstellungsweisen ward eine neue hinzugefügt. Der Weg führte über den bisher unbekannten Benzylfluorenoxalester und dessen Spaltung durch Kochen mit Alkalilauge. Bei der Ausführung dieser Arbeit ist gleichzeitig eine Verbesserung des Verfahrens zur Kondensation von Oxalester mit Fluoren erreicht worden. Daher sei es gestattet, sie hier anzuführen.

Nach der in den Berichten d. deutsch. chem. Ges. 33, 771, [1900] beschriebenen Methode wird trockenes Natriumalkoholat als Kondensationsmittel angewandt und in einer Benzollösung gearbeitet. Die Ausbeute kommt hiernach

nur ungefähr der Menge des angewandten technischen Fluorens gleich. Nach der folgenden Arbeitsweise wurden aus 14 g technischem Fluoren 20 g Fluorenoxalester gewonnen, d. s. 91 % der Theorie.

Eine Lösung von 4,0 g Kalium in 15 g absolutem Alkohol ward mit einer wasserfreien, ätherischen Lösung von 14,5 g Oxalsäureäthylester (Verhältnis 1 : 2) versetzt. Nach einer halben Stunde wurden 14 g technisches Fluoren, in 100 g Aether gelöst, zugegeben, worauf sich fast sofort ein gelber Niederschlag abschied, was nach dem alten Verfahren erst nach längerem Stehen eintritt. Die überstehende Flüssigkeit ward klar und sah rot aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Ganze mit Wasser versetzt, und von dem, etwas unverändertes Fluoren und unveränderten Oxalester enthaltenden Aether getrennt. Die klare, wässerige Lösung enthielt die Kaliumverbindung des Fluorenoxalesters. Das Wasser wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers ward der Rückstand in den evakuierten Exsikkator gestellt, worauf nach einigen Stunden Krystallisation eintrat.

Benzylierung des Fluorenoxalsäureäthylesters.

20 g Fluorenoxalester, gelöst in absolutem Alkohol, wurden mit einer Auflösung von 1,7 g Natrium in 25 g Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit wurde 10 g Benzylchlorid zugefügt und im Wasserbade erhitzt bis zum Auftreten einer eigelben Färbung des Reaktionsproduktes. Nach dem Erkalten erfolgte eine Abscheidung farbloser Kryställchen. Das Ganze ward mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die alkoholisch-ätherische Lösung schied beim Eindampfen Natriumoxalat aus, von dem sorgfältig abfiltriert wurde. Im Filtrat erschien auf Zusatz von wenig Wasser ein krystalliner Körper, der abgesaugt wurde. Er war noch mit Natriumoxalat verunreinigt, konnte aber nach 4- bis 5-mali-

gem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol davon befreit werden. In reinem Zustand liegt sein Schmelzpunkt bei 106° bis 107°. Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt sofort saftgrüne Färbung auf, die immer dunkler wird. Bei 70° hellt sich die Färbung wieder auf, bei 125° geht sie ins bläuliche über unter Gasentwickelung, bei 180° wird sie bräunlich, dann immer schmutziger und schließlich nach dem Aufkochen violett.

Löslichkeitsverhältnisse: in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

Aussehen: bei langsamer Krystallisation aus Alkohol entstehen ca. einen Centimeter lange, farblose, geriefte Krystalle.

Es ist Benzylfluorenoxalsäureäthylester.

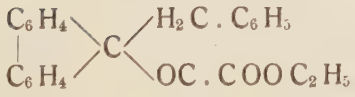
Schwierigkeiten macht es, den Körper vom Natriumoxalat analysenrein zu trennen. Das Gesamtgewicht des Oxalates betrug 4 g. Dieser Menge entsprechend geringer ist die Ausbeute an Benzylfluorenoxalester. Zur Vermeidung der Bildung von oxalsaurem Natrium dürfte es sich vielleicht empfehlen die Menge des anzuwendenden Natriumalkoholates geringer zu wählen (s. auch Benzylfluorenoxalesterspaltung).

Analyse: I. 0,2102 g angewandte Substanz ergaben 0,6211 g CO_2 und 0,1054 g H_2O

II. 0,1993 g angewandte Substanz ergaben 0,5880 g CO_2 und 0,1002 g H_2O

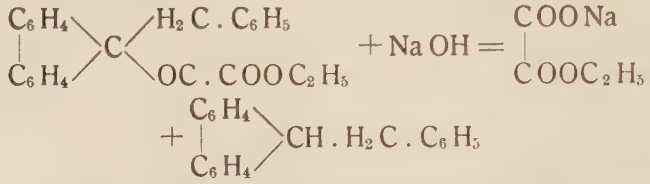
Ber. für $C_{24}H_{20}O_3$		Gef.	
C	80,9 %	I. C	80,6 %
H	5,6 %	H	5,6 %
		II. C	80,5 %
		H	5,6 %.

Formel:



Spaltung des Benzylfluorenoxalsäureäthylesters.

Sie geht sehr leicht und glatt vor sich durch Kochen des Esters mit alkoholischer Natronlauge. Die Trennung von Benzylfluoren und Natriumoxalat wurde durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol bewerkstelligt:



Das Natriumäthyloxalat wird sodann weiterhin bekanntlich äußerst leicht verseift zu neutralem Natriumoxalat.

Das auf diese Weise gewonnene Benzylfluoren ist mit dem über Benzyldiphenylenessigester erhaltenen völlig identisch. Es hat denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Kaliumdiphenylenessigester.

α,α-Bi-diphenylenadipinsäureäthylester.

Aus 25 g in Aether gelöstem Diphenylenessigester, 4,2 g Kalium und 12 g wasserfreiem Alkohol wurde zunächst wieder im Wasserstoffstrom die Kaliumverbindung dargestellt. Dann wurden 9,9 g Aethylenbromid zugesetzt. Bei einstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad, wobei der verdampfte Aether durch etwas wasserfreien Alkohol ersetzt ward, bildete sich ein weiß-gelbliches, krümeliges Reaktionsprodukt. Aus diesem ließ sich durch warmes Wasser Bromkali ausziehen. Die verbleibende, organische Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet feine, farblose, prismatische Nadeln, die bei 180 ° schmelzen.

Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwache, grüngelbe Farbe auf. Gegen 125° wird die Flüssigkeit wieder farblos. Gegen 150° tritt abermals Gelbfärbung ein, die immer intensiver wird, bei ca. 220° in ein undurchsichtiges Braungrün umschlägt und nach dem Aufkochen ein schmutziges Aussehen annimmt.

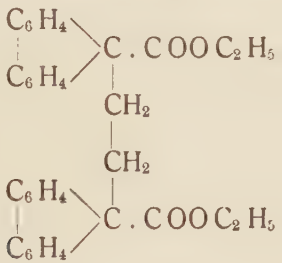
Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, dagegen nur schwer in Petroläther.

Ausbeute: 88—90 % der Theorie.

Analyse: 0,1950 g angewandte Substanz ergaben 0,5818 g CO_2 und 0,1045 g H_2O

Ber. für $C_{34}H_{30}O_4$		Gef.	
C	81,3 %	C	81,4 %
H	6,0 %	H	6,0 %.

Unter Vermittelung der Aethylengruppe sind zwei Mole Diphenylenessigester verkuppelt worden zu



α,α-Bi-diphenylenadipinsäure.

Die Verseifung des α,α-Bi-diphenylenadipinsäureäthylesters mußte bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, da sich sonst die Carboxylgruppen abspalten. Es wurde die zehnfache der benötigten Menge Natrium angewandt, daraus alkoholisches Natron hergestellt und diese kalte Lauge in eine wieder erkaltete, absolut-alkoholische Lösung des Adipinesters gegossen. Die Mischung wurde unter wieder-

holtem Umschütteln acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde klar abfiltriert. Der Rückstand erwies sich als unveränderter α,α-Bi-diphenylenadipinsäureester in einer Menge, die ein Viertel bis ein Fünftel derjenigen betrug, die angewandt worden war. Das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser keine Trübung. Durch verdünnte Schwefelsäure aber wurde die α,α-Bi-diphenylenadipinsäure gefällt, die nach dem Absitzen abfiltriert und von der Schwefelsäure durch Auswaschen befreit wurde. Ratsamer dürfte es jedoch sein sie aus der sauren Flüssigkeit durch Aether zu extrahieren.

Umkrystallisiert wurde die Säure durch Lösen in Alkohol. Nach dem Erkalten mußte jedoch ziemlich viel Wasser zugesetzt werden um sie wieder zur Ausscheidung zu bringen. Doch wurde sie auf diese Weise analysenrein erhalten. Vor der Verbrennung wurde sie kurze Zeit bei 120° und darauf im Exsikkator getrocknet. In frisch gefälltem Zustande besitzt die Säure einen deutlichen, zarten Rosaschein, der jedoch nach dem Trocknen bei 120° verschwunden ist. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sie den Habitus eines mikrokrystallinen Pulvers. Beim Uebergießen mit concentrierter Schwefelsäure tritt grünliche Gelbfärbung ein, ab ca. 160° ist Grün vorhanden, ab ca. 200° wird dieses braungrün und undurchsichtig.

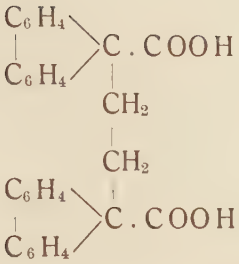
Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr schwer löslich dagegen in Petroläther und Benzol. Beim Pulverisieren wird er elektrisch.

Die Substanz schmilzt unscharf bei 260° unter Gasentwickelung.

Analyse: 0,1933 g angewandte Substanz ergaben 0,5711 g CO_2 und 0,0890 g H_2O

Ber. für $C_{30}H_{22}O_4$	Gef.
C 80,7 %	C 80,6 %
H 4,9 %	H 5,15 %.

Formel:



Es gelingt nicht, diese Säure durch Acetylchlorid in das Anhydrid überzuführen.

1-4-Bi-diphenylenbutan.

Wie erwähnt, spalten sich bei der heißen, alkalischen Verseifung des α,α-Bi-diphenylenadipinsäureäthylesters die Carboxylgruppen ab.

Es wurde aus der 8- bis 10fachen der berechneten Menge Natrium alkoholisches Natron hergestellt und einer alkoholischen Lösung des Esters zugefügt. Dann wurde 12 Stunden ununterbrochen auf dem Wasserbade im Sieden gehalten, eine Stunde kalt gestellt und das ausgeschiedene, weiße Produkt abgesaugt. Diese Angaben sind bei der Darstellung genau einzuhalten, da es sonst leicht zu einer Reihe von Spaltungsprodukten kommt, die die verschiedensten Schmelzpunkte aufweisen und durch fraktionierte Krystallisation kaum zu trennen sind. Die mit diesen Körpern angestellten Analysen ergaben unbefriedigende Zahlen.

Zum Filtrat wurde eine neue Menge alkoholisches Natron gegeben und die ganze Prozedur genau wie bisher ein zweites und drittes Mal wiederholt.

Die gesammelten drei, unter einander identischen Ausscheidungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Hierbei trat starke Kohlensäureentwickelung auf. Nach dem Aufkochen und Erkaltenlassen wurde von der Schwefel-

säure abfiltriert, ausgewaschen und der organische Rückstand durch Lösen in wenig Benzol unter Zusatz von Petroläther krystallisiert. Der so erhaltene Körper, das 1-4-Bi-diphenylenbutan, schmilzt bei 225°.

Analyse: I. 0,2054 g angewandte Substanz ergaben 0,7096 g CO_2 und 0,1115 g H_2O

II. 0,1900 g angewandte Substanz ergaben 0,6537 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{22}$		Gef.	
C	93,9 %	I. C	94,2 %
H	6,15 %	H	6,1 %
		II. C	93,8 %
		H	6,1 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung von 0,4318 g dieses Kohlenwasserstoffes, in 20 g Naphtalin gelöst, ergab eine Depression von

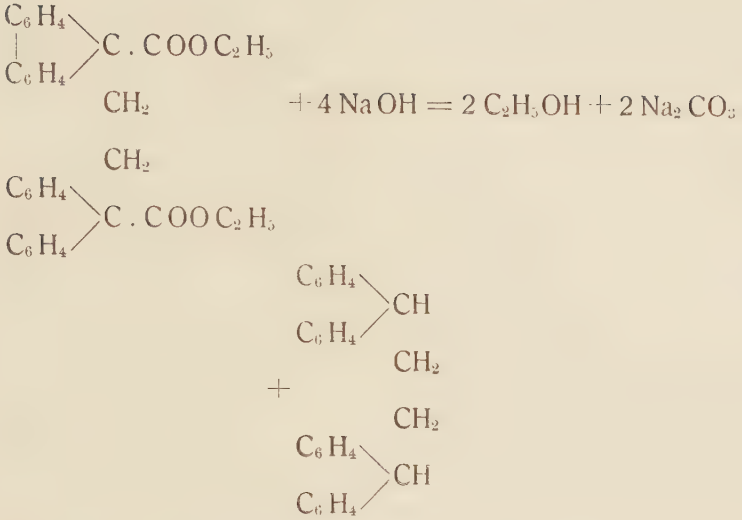
I.	II.
0,405°	0,410°.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu

I.	II.	Theorie:
367	363	358

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt das 1-4-Bi-diphenylenbutan die Form langer, scharfkantiger, regelmäßiger, farbloser Prismen. Es ist in Alkohol, Aether, Petroläther schwer löslich, etwas besser in Eisessig und leicht löslich in Benzol. Beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure tritt bis ca. 170° überhaupt keine Färbung auf. Von da ab bemerkt man mit steigender Temperatur ein immer intensiver werdendes Gelb, das schließlich Braungrün wird.

Bei der heißen, alkalischen Verseifung des α,α-Bi-diphenylenadipinsäureäthylesters werden also außer den beiden C_2H_5-Gruppen auch die Carboxylgruppen abgespalten. Daraus erklärt sich die Gasentwickelung beim Uebergießen des Verseifungsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure:

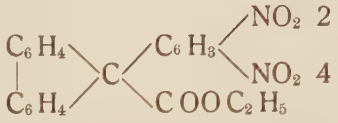


2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäureäthylester.

Auf die Kaliumverbindung des Diphenylenessigesters wurde in Wasserstoffatmosphäre die berechnete Menge 1-Brom-2-4-Dinitrobenzol, ohne dies vorher zu lösen, direkt aufgestreut. Die Einwirkung war sehr lebhaft. Das Reaktionsprodukt nahm anfänglich schwarze Färbung an. Es wurde Kaliumbromid abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde durch Ausäthern von diesem Salz getrennt. Der Aetherrückstand war ein gelbbraunes Oel. Nach vierstündigem Stehen in Kältemischung nahm er schmierseifenartige Konsistenz an. Durch Rühren mit einem Glasstab ging er schnell in eine feste Masse über. Diese wurde vier Mal aus einer concentrierten, alkoholischen Lösung umkrystallisiert. Der erhaltene Körper bildet gelbe Krystalle, die bei 125° stark sintern und bei 130° bis 131° schmelzen. Sie haben das Aussehen kleiner, feiner, strauchförmiger Flechten. Eine Halogenreaktion zeigen sie nicht, aber eine starke Stickstoffreaktion. Es ist 2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäureäthylester entstanden.

Die Ausbeute an reinem, umkrystallisierten Ester betrug 60 % der Theorie.

Formel:



Analyse: I. 0,2017 g angewandte Substanz ergaben 12,6 ccm N bei 16,5 ° und 737 mm p.

II. 0,2054 g angewandte Substanz ergaben 0,4945 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_6N_2$		Gef.	
C	65,35 %	C	65,7 %
H	4,0 %	H	4,1 %
N	6,9 %	N	7,0 %.

Der neue Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer löslich ist er in Petroläther.

Mit concentrierter Schwefelsäure übergossen nimmt er in der Kälte grüne, gegen 60 ° in Gelbbraun umschlagende Färbung an, gegen 150 ° wird diese etwas dunkler und geht gegen 210 ° in Rotbraun über, welche Farbe nach dem Aufkochen noch etwas trüber wird.

Das Verhalten des 2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäureäthylesters gegen Alkali und Säure.

Suspendiert man den Ester in einer alkoholhaltigen Natronlauge, so tritt zunächst in der Kälte keine Färbung auf. Beim Erwärmen der Mischung aber entsteht eine sehr charakteristische, intensive, ultramarinblaue Färbung, die in Grün übergeht. Nach dem Kochen scheidet sich ein schokoladebraunes, amorphes Pulver aus. Dieses schmilzt ungefähr zwischen 240 ° und 245 °. Es ist keine Säure.

Erhitzt man die alkoholisch-alkalische Lösung des

Esters nur bis zur deutlichen Blaufärbung, so gewinnt man nach dem Ansäuern und Ausäthern den unveränderten Dinitrophenylester zurück. Mittels alkoholischem Alkali erreicht man also nicht eine Verseifung unter Bildung der entsprechenden 2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigsäure. Die Verseifung des Esters sollte daher mit verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Angewandt wurde 60 %ige Schwefelsäure, in der der Ester suspendiert war und womit er drei Stunden am Rückfluß erhitzt wurde. Nach dieser Zeit wurde jedoch der unveränderte Ester zurückerhalten. Daraufhin wurde in der Bombe einen Tag lang erhitzt und die Temperatur bis 170 ° gesteigert. Aber auch hierbei wurde der 2-4-Dinitrophenyl-diphenylenessigester unverändert wieder vorgefunden. Damit wurden die Verseifungsversuche dieses Körpers aufgegeben.

Einwirkung von Jodbenzol auf Kaliumdiphenylenessigsäureäthylester.

Jodbenzol und der Kaliumester reagieren nicht mit einander. Das Halogen ist im Jodbenzol eben so fest gebunden, daß es nicht mit dem Kalium austritt. Beide Ingredienzien wurden nach dem Versuch in der angewandten Menge zurückerhalten.

Der Kaliumdiphenylenessigester war mit dem Jodbenzol im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzen des Kolbeninhaltes erhitzt worden, was im Oelbad bewerkstelligt wurde. Die Temperatur wurde bis 195 ° getrieben. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt teilweise wieder. Er wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrte nicht, sondern blieb braun und schmierig. Bei dessen Destillation im Vakuum ging zuerst alles Jodäthyl über, dann bei der richtigen Temperatur von 200 ° bis 208 ° unter 14 mm Druck der Diphenylenessigester, der in der Vorlage alsbald erstarrte.

Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf Kaliumdiphenylenessigsäureester.

Diphenylenbernsteinsäureäthylester.

Auf den in der beschriebenen Weise unter Wasserstoffatmosphäre dargestellten Kaliumdiphenylenessigester ward ein geringer Ueberschuß von Chloressigester einwirken gelassen. Es trat lebhafte Reaktion ein. Ein weißes Pulver schied sich ab. Nach 2½stündigem Stehen in einem mäßig warmen Wasserbade ward im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und der, eine leimartige Schmiere nebst weißpulverigem Niederschlag bildende Kolbeninhalt mit Aether übergossen, wodurch die Filtration ermöglicht wurde. Nach dem Abfiltrieren verblieb auf dem Filter reines Chlorkali in genau theoretischer Quantität. Das eingedampfte Filtrat schied farblose, glänzende, derbe, prismatische Krystalle aus.

Beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure gaben diese bei 120° eine hellrosa Färbung, welche bei 190° in schwach Goldgelb überging und von 200° aufwärts in ein immer schmutziger werdendes Grün umschlug.

Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie.

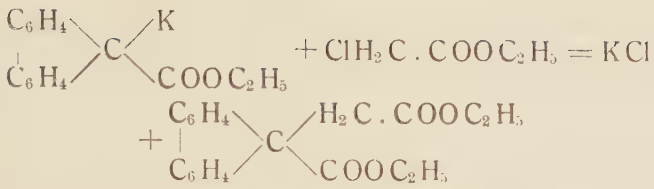
Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas weniger leicht in Petroläther.

Er ließ sich aus 96 %igem Alkohol umkrystallisieren, dem das erste Mal etwas Tierkohle zum Entfärben zugesetzt wurde. Er sintert bei 72° bis 73° und geht bei 74,5° in eine farblose Flüssigkeit über.

Analyse: 0,1983 g angewandte Substanz ergaben 0,5382 g CO_2 und 0,1095 g H_2O

Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gef.
C 74,0 %	C 74,0 %
H 6,2 %	H 6,2 %.

Gemäß dem Vorgang:



ist Biphenylenbernsteinsäureäthylester entstanden.

Diphenylenbernsteinsäure.

Die Verseifung des Biphenylenbernsteinsäureesters ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Wenn man sich genau an folgende Ausführungsvorschrift hält, dürfte sie in der Regel gelingen.

Zu einer genau bereiteten und völlig erkalteten, alkoholischen Natronlauge (z. B. 0,4 g Na gelöst in 4,8 g völlig wasserfreiem Alkohol und hierauf versetzt mit 0,31 g H_2O) wurde eine erkaltete Lösung von Diphenylenbernsteinsäureester in 2½ Teilen wasserfreiem Alkohol gegeben. Erfolgte hierbei eine Ausscheidung, so wurden noch einige Tropfen Alkohol zugesetzt und für einige Sekunden in warmes Wasser gestellt. Die klare Lösung wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur 2 bis 3 Tage oder länger stehen gelassen, bis sich das weiße Natriumsalz der Säure ausgeschieden hatte. Hierauf erfolgte Erhitzen während einer halben Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten und Absaugen ward der Filterrückstand gut mit Alkohol gewaschen. Das weiße, krümelige Natriumsalz löste sich klar in kaltem Wasser, eine bisweilen vorhandene, geringe Trübung wurde durch Ausäthern beseitigt. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine starke, weiße Ausscheidung ohne Aufbrausen. Nach kurzem Stehen trat Krystallisation ein. Oefter war dies auch nicht der Fall, sondern es erfolgte ölige Abscheidung, die jedoch nach Erwärmen und kräftigem Umschwenken der schwefelsauren Flüssigkeit kry-

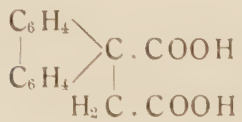
stalline Struktur annahm. Die auskrystallisierte Substanz wurde abfiltriert und durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreit. Der Körper läßt sich aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° bis 196°, hierbei tritt gleichzeitig Gasentwickelung auf.

Löslichkeitsverhältnisse: in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol und Petroläther wenig löslich.

Analyse: 0,1960 g angewandte Substanz ergaben 0,5160 g CO_2 und 0,0815 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$		Gef.	
C	71,6 %	C	71,8 %
H	4,5 %	H	4,65 %.

Formel:



Mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt fing die Lösung bei 60° an sich rotviolett zu färben, gegen 160° verschwand diese Farbe, und es trat gegen 200° ein Grün auf, das in ein immer dunkler werdendes Braun überging.

Aus Wasser krystallisiert läßt die Säure unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen, sondern man sieht nur vereinzelte, farblose Splitterchen neben dunklen Haufwerken der Krystalle. Die Diphenylenbernsteinsäure zeigt demnach den Habitus eines weißen, krystallinischen Pulvers.

Das bei der Verseifung des Diphenylenbernsteinesters erhaltene Natriumsalz gab nach dem Lösen in Wasser mit folgenden Reagenzien Fällungen, bezw. keine Niederschläge:

I.	II.	III.
mit $FeCl_3$	mit $CuSO_4$	mit $(CH_3COO)_2Pb$
gelbbräunlicher N.	blaugrüner N.	weißer N.

IV.	V.	VI.
mit $AgNO_3$	mit $ZnSO_4$	mit $CaCl_2$
weißer, violett werdender N.	weißer N.	kein N.

VII.
mit $HgCl_2$
kein N.

Diphenylenbernsteinsäureanhydrid.

Am sichersten führt man die Wasserentziehung mittels Acetylchlorid aus. 8 g sorgfältig getrocknete Diphenylenbernsteinsäure wurden mit 100 g Acetylchlorid übergossen und unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit war Lösung der Säure eingetreten. Es wurde noch ca. ½ Stunde weiter erhitzt, dann auf schätzungsweise ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich leicht zerbrechliche, schöne, ca. 5 cm lange, ½ bis 1 cm breite, 1 bis 2 mm hohe, farblose, genau rechteckige Tafeln ausgeschieden, neben kleineren Krystallen derselben Form. Nach möglichst völligem Vertreiben des noch vorhandenen Acetylchlorids wurde der Kolbeninhalt abgesaugt und mit wenig Aether abgespült. Die Umkrystallisation geschah durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Petroläther, worauf sich sofort strahlenförmig gruppierte Kryställchen ausschieden. Unter dem Mikroskop betrachtet stellten sie farblose Täfelchen vor, die das deutliche Miniaturbild der oben erwähnten 5 cm langen Krystalle bildeten.

Außer in Benzol zeigte sich der Körper noch leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht löslich in Wasser. Das Wasser reagierte dabei zunächst neutral, nach dem Aufkochen aber deutlich sauer.

Mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt trat bei ca. 90° eine Rosafärbung auf, die gegen 200° in ein grünliches Gelb überging und schließlich braungrün ward.

Die Ausbeute war fast quantitativ.

Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Fällen durch Petroläther: 158° bis 159°.

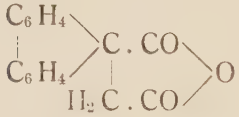
Das Anhydrid ließ sich bei 255° unter 16 mm Druck unzersetzt destillieren. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Destillates war nur um 2°—3° heruntergegangen. Die Krystallform war die oben erwähnte.

Analyse: 0,2038 g angewandte Substanz ergaben

0,5749 g CO_2 und 0,0750 g H_2O

Ber. für $C_{61}H_{10}O_3$		Gef.	
C	76,8 %	C	76,9 %
H	4,0 %	H	4,1 %.

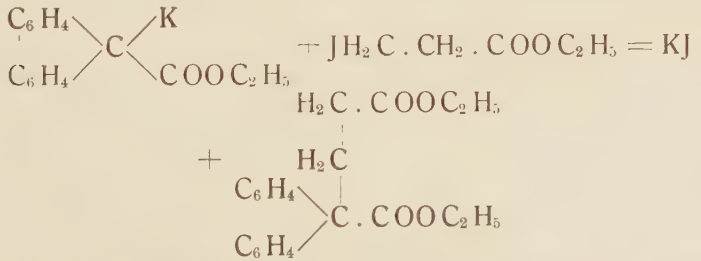
Formel:



Die Diphenylenbernsteinsäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab, jedoch ist es nicht gelungen, die theoretisch entstehende Diphenylenpropionsäure zu isolieren. Bei einem weiteren Versuch war die Diphenylenbernsteinsäure im Oelbad bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt worden. Nachdem die hierbei aufgetretene, ziemlich stürmische Gasentwicklung zu Ende war, verblieb ein durchsichtiger, brauner Schmelzfluß, der aus ganz wenig Benzol umkrystallisiert die genaue Krystallform und den Schmelzpunkt des Diphenylenbernsteinsäureanhydrides zeigte. Auch die Analyse stimmte auf dieses Anhydrid. Die beim Erhitzen der Säure bei ihrem Schmelzpunkte beobachtete, lebhafte Gasentwickelung bestand also in einer Wasserabspaltung.

Einwirkung von β-Jodpropionsäureäthylester auf Kaliumdiphenylenessigsäureester. α-Diphenylenglutarsäureäthylester.

Die Einwirkung des β-Jodpropionsäureesters auf den unter Wasserstoffatmosphäre hergestellten Kaliumdiphenylenessigester war sehr stürmisch. Es erfolgte sofort Abscheidung von Jodkali. Nach dem Erkaltenlassen des Reaktionsproduktes im Wasserstoffstrom betrug das Gewicht des gebildeten Jodkalis 17 g aus 24 g angewandtem β-Jodpropionsäureester, d. s. 97 % der Theorie. Im Filtrat verblieb nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers ein braunes Oel. Bei der Destillation im Vakuum unter 15 mm Druck zersetzte sich ca. ein Drittel von diesem unter intensiver Grünfärbung, der andere Teil ging bei einer Temperatur von 200° bis über 260° als goldgelbes Oel über. Das Uebergegangene ward noch ein paar Mal zwecks Reinigung destilliert, jedoch zeigten die angestellten Analysen, berechnet auf α-Diphenylenglutarsäureäthylester, gemäß dem Vorgange:



stets 0,4 % bis 0,8 % C zu viel, während Wasser innerhalb der Fehlergrenze lag. Die Reindarstellung siehe weiter unten.

α-Diphenylenglutarsäure.

Der Ester wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, wobei zunächst einen Tag lang in der Kälte stehen gelassen wurde. Hierauf ward im Wasserbade ca. ein bis zwei Stun-

den zum Sieden erhitzt. Das sich hierbei ausscheidende Natriumsalz ward nach dem Stehen über Nacht mit Alkohol gewaschen. Die wässrige Lösung dieses Salzes wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers wurde der braune Aetherrückstand in einem Schälchen mit dem Glasstabe so lange gerieben, bis er fest ward. Nach eintägigem Stehenlassen im Exsikkator war eine harte Masse entstanden, die durch kurzes Aufkochen in wenig Benzol von ihrer gelben Farbe befreit werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde zur Umkrystallisation in wenig Aether gelöst und unter Umschwenken bis zur leichten Trübung mit Petroläther versetzt. Die auf diese Weise nach dreimaligem Umlösen analysenrein erhaltenen Krystalle bildeten kleine, porzellanweiße, zusammengewachsene Prismen. Nach scharfem Trocknen ergaben:

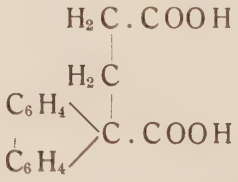
I. 0,2124 g angewandte Substanz
0,5604 g CO_2 und 0,0958 g H_2O

II. 0,1999 g angewandte Substanz
0,5276 g CO_2 und 0,0899 g H_2O

Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$		Gef.	
C	72,3 %	I. C	72,0 %
H	5,0 %	H	5,0 %
		II. C	72,0 %
		H	5,0 %.

Der neue Körper ist α-Diphenylenglutarsäure:

Formel:



Er hat den Schmelzpunkt 195° bis 196°.

Mit concentrierter Schwefelsäure erhitzt färbte sich die Säure gegen 220° rotviolett und behielt diese Farbe auch noch nach dem Aufkochen.

Löslichkeitsverhältnisse: leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, Petroläther und Wasser, im letzteren mit saurer Reaktion.

α-Diphenylenglutarsäureäthylester.

In entsprechender Weise wie der reine Aethyldiphenylenessigsäureäthylester dargestellt wurde, ward auch durch Veresterung der Säure in alkoholischer Lösung mittels gasförmiger Salzsäure der analysenreine α-Diphenylenglutarsäureester erhalten. Er siedet unter 14 mm Druck bei 225° bis 240° und bildet ein farbloses, lichtbrechendes, dickes Oel.

Analyse: 0,2175 g angewandte Substanz ergaben 0,5917 g CO_2 und 0,1243 g H_2O

Ber. für $C_{21}H_{22}O_4$	Gef.
C 74,5 %	C 74,2 %
H 6,5 %	H 6,4 %.

Erhitzungsprodukt der α-Diphenylenglutarsäure. γ-Diphenylenbuttersäure.

Beim Erhitzen dieser Glutarsäure auf 260° trat starke Kohlensäureentwickelung ein. War diese beendet, so fand sich als Reaktionsprodukt eine einheitliche, honiggelbe Schmelze, die, soweit sie an den Gefäßwandungen emporddestilliert war, ein krystallinisches Gefüge angenommen hatte. Das Ganze ward in wenig Benzol gelöst und mit dem dreifachen bis vierfachen Volumen Petroläther versetzt. Nach kurzer Zeit erschien ein Körper in Form kleiner, farbloser, derber, glänzender, gut würfelförmig ausgeprägter Krystalle, die in Masse aufeinanderliegend einen Stich ins gelbliche zeigten. Die Schmelze konnte man auch in Alkohol lösen. Wurde dann Wasser bis zur Trübung zugefügt, so trat auch hierbei Krystallisation ein, jedoch dauerte sie länger.

Der Körper erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, als sehr schwer löslich in Petroläther. Auch in heißem Wasser war die Löslichkeit sehr gering, es konnte jedoch deutlich saure Reaktion konstatiert werden.

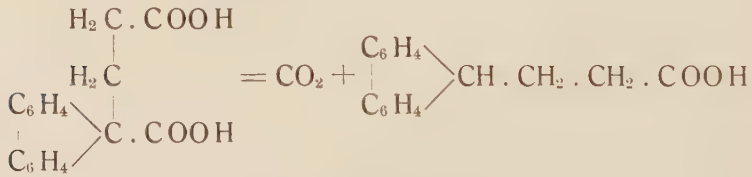
Mit concentrierter Schwefelsäure erhitzt, trat bei 50° citronengelbe Färbung auf, die gegen 200° in Braun überging. Der Schmelzpunkt, der nach dreimaligem Umkrystallisieren analysenreinen Substanz wurde zu 148° bis 149° gefunden.

Analyse: 0,2086 g angewandte Substanz ergaben
0,6172 g CO_2 und 0,1120 g H_2O

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C 80,7 %	C 80,7 %
H 5,9 %	H 6,0 %

Die α-Diphenylenglutarsäure war durch die Kohlensäureabspaltung übergegangen in γ-Diphenylenbuttersäure.

Chemischer Vorgang:



Die Ausbeute war fast quantitativ.

γ-Diphenylenbuttersäureäthylester.

In die alkoholische Lösung der γ-Diphenylenbuttersäure ward bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf dem Wasserbade zum halben Volumen eingedampft, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt, die entstandene Trübung ausgeäthert und der Aether

zur Entfernung unveresterter Säure mit wenigen Kubikzentimetern Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Der getrocknete Aether hinterließ als Rückstand ein Oel, das bei 17 mm Druck und 224° bis 226° ein gelbes, lichtbrechendes, bläulich fluoreszierendes Destillat lieferte, dessen Analyse auf γ-Diphenylenbuttersäureäthylester stimmte:

0,2074 g angewandte Substanz ergaben
0,6147 g CO_2 und 0,1248 g H_2O

Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$	Gef.
C 81,2 %	C 80,8 %
H 6,7 %	H 6,7 %.

Die Ausbeute war eine gute.

Beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure trat in der Hauptsache eine bräunliche Farbe auf, die mit der Temperaturzunahme dunkler wurde und nach dem Aufkochen schmutzigbraun und flockig war.

Formel des neuen Körpers:

α-Diphenylenglutarsäureanhydrid.

4 g der Säure wurden mit ca. 60 g Acetylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluß in mäßigem Sieden gehalten. Als die Säure gelöst war, wurde noch ca. ½ bis 1 Stunde langsam weiter gekocht und auf diese Weise fast alles überschüssige Acetylchlorid vertrieben. Es verblieb eine gelbliche Flüssigkeit, deren Volumen ca. ein Zehntel des ursprünglichen betrug. Nach langsamem Erkalten wurde über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen war fast der gesamte Kolbeninhalt zu schönen, farblosen, zusammen-

gewachsenen, rechteckigen, flachen Krystallen erstarrt. Es wurde abgesaugt und die letzten Reste des noch anhaftenden Acetylchlorids durch wenig Aether abgespült. Zur Umkrystallisation wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Der Körper zeigte dann unter dem Mikroskop die Gestalt kleiner, farbloser, tafelförmiger Prismen. Wurden diese mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt, so trat gegen 115° Orangefärbung auf, die gegen 170° in Rotbraun und über 200° in violettes Catechubraun überging.

Die Ausbeute betrug 3,7 g = 98 % der Theorie.

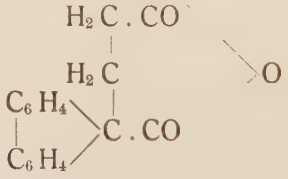
Der Körper löste sich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Aether, unlöslich zeigte er sich in Petroläther. In kochendem Wasser erfolgte ebenfalls keine Lösung, doch nahm es saure Reaktion an.

Der Schmelzpunkt wurde zu 175° bis 176° gefunden.

Analyse: 0,2047 g angewandte Substanz ergaben
0,5781 g CO_2 und 0,0840 g H_2O

Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$	Gef.
C 77,3 %	C 77,0 %
H 4,5 %	H 4,6 %.

Der auf vorstehende Weise entstandene neue Körper ist das α-Diphenylenglutarsäureanhydrid.



Einwirkung von Ω-Bromacetophenon auf Kaliumdiphenylenessigester. Acetophenondiphenylenessigsäureäthylester.

Das Ω-Bromacetophenon wurde, in Aether gelöst, dem unter Wasserstoffatmosphäre befindlichen Kaliumdiphenylen-

essigester portionenweise zugesetzt. Die Reaktion trat sofort ein. Schließlich wurde der Kolben mit dem Reaktionsprodukt noch ½ bis 1 Stunde in heißes Wasser gestellt. Dabei nimmt der Inhalt orangebraune Farbe an. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome krystallisierte die Masse. Das gebildete Bromkali wurde mit Wasser extrahiert und der verbleibende, organische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

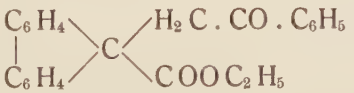
Der Körper bildete, unter der Lupe betrachtet, an beiden Enden zugespitzte, derbe Prismen mit einem Stich ins Gelbliche. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich dagegen in Petroläther. Er schmilzt bei 123° bis 124°. Mit concentrierter Schwefelsäure übergossen gibt der Körper starke Gelbfärbung, die beim Erwärmen um eine Nuance abnimmt und dann bis ca. 180° bestehen bleibt, von da ab tritt mit zunehmender Temperatur Bräunung ein.

Ausbeute: aus 25 g Diphenylenessigester wurden 34 g Reaktionsprodukt erhalten, das sind 92 % der Theorie.

Analyse: 0,2000 g angewandte Substanz ergaben 0,5956 g CO_2 und 0,0985 g H_2O

Ber. für $C_{24}H_{20}O_3$	Gef.
C 80,9 %	C 81,2 %
H 5,6 %	H 5,5 %.

Es ist Acetophenondiphenylenessigsäureäthylester:



Verseifung und Spaltung des Acetophenondiphenylenessigsäureäthylesters. Acetophenonfluoren.

Zu einer concentrierten Lösung von 10 g des Esters in absolutem Alkohol wurde eine Lösung von 1 g Natrium in

25 g absolutem Alkohol, versetzt mit 20 Tropfen Wasser, gegeben. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade den Tag über im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde noch wenig Wasser zugesetzt und nach mehrstündigem Stehen der Niederschlag abfiltriert. Er ist verunreinigt durch Karbonat, welches sich beim Uebergießen mit Säure bemerkbar macht. Zur Reinigung extrahiert man mit warmem Wasser. Dann krystallisiert man aus wenig Alkohol unter nachherigem, tropfenweisem Zusatz von Wasser um. Zur Analyse ward drei Mal in dieser Weise umkrystallisiert.

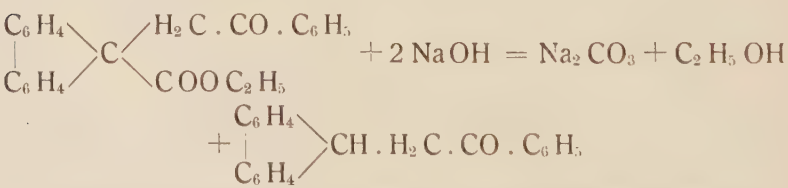
Der Körper bildet farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 97 °.

Er ist in den gebräuchlichsten, organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: 0,1944 g angewandte Substanz ergaben
0,6323 g CO_2 und 0,0963 g H_2O

Ber. für $C_{21}H_{16}O$		Gef.	
C	88,7 %	C	88,7 %
H	5,6 %	H	5,5 %.

Bei der Reaktion ist unter Verseifung der Aethyl- und Abspaltung der Karboxylgruppe das Acetophenonfluoren entstanden:



Die Ausbeute an reinem Körper betrug 75 % der Theorie.

Beim Uebergießen dieses Körpers mit concentrierter Schwefelsäure tritt intensive, goldgelbe Färbung auf. Ab ca. 180 ° schlägt die Farbe in ein klares Grün um, über 200 ° wird letzteres allmählich undurchsichtig und nach dem Aufkochen tritt Bräunung ein. Das Acetophenonfluoren läßt

sich im Vakuum völlig unzersetzt destillieren. Es erstarrt als schwach gelb gefärbter, klarer Schmelzfluß, der nach der Umkrystallisation aus Alkohol wieder den Schmelzpunkt 97° zeigt und nunmehr rein weiß, bezw. farblos aussieht. Der Uebergangspunkt konnte nicht genau festgelegt werden, bei 15 mm Druck stieg das Quecksilber über 280°.

Die Darstellung des Acetophenondiphenylenessigsäureäthylesters wurde auch mit der Natriumverbindung des Diphenylenessigesters ausgeführt. Nachdem die Luft aus dem Kolben, welche eine wasserfreie, ätherische Lösung des Fluorencarbonsäureesters im Verhältnis 1 : 2 enthielt, durch trockenes Wasserstoffgas verdrängt war, wurde die berechnete Menge Natriumdraht zugesetzt. Das Metall reagierte unter deutlich sichtbarer Wasserstoffentwickelung. Nach einiger Zeit mußten jedoch zwei bis drei Moleküle wasserfreier Alkohol zugesetzt werden. Dann verschwand das Natrium allmählich. Durch diese Auflösung wurde der anfangs braungelben, ätherischen Flüssigkeit eine dunkle, blaugrüne Fluorescenz erteilt, ähnlich wie bei der Kaliumverbindung. Zu einer Ausscheidung kam es aber, wie auch schon an anderer Stelle bemerkt, nicht. Der Zusatz des ω-Bromacetophenons erfolgte in ätherischer Lösung portionenweise. Die Reaktion war sehr lebhaft. Nach ½stündigem Stehen im warmen Wasser (70° bis 80°) wurde im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Der Kolbeninhalt bildete ein krystallines Reaktionsprodukt und eine geringe Menge grüngefärbten Aethers. Von diesem ward abfiltriert und der Rückstand vom gebildeten Bromnatrium durch Auswaschen mit Wasser befreit. Dann wurde die organische Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigte dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie der bereits oben erwähnte Acetophenondiphenylenessigäther. In dem zuletzt erwähnten ätherischen Filtrat wurde noch eine geringe Menge des Reaktionsproduktes vorgefunden.

Ausbeute: sie war nicht wesentlich besser, als wenn man den Kaliumdiphenylenessigester zur Umsetzung anwendet.

Die Acetylierung des Diphenylenessigsäureäthylesters.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdiphenylenessigester unter Wasserstoff muß mit Eiswasser gekühlt werden, da die Reaktion stürmisch verläuft. Man erwärmt dann noch eine Stunde im Wasserbade und läßt langsam im Wasserstoffstrom erkalten. Das gebildete Chlorkali wäscht man mit Aether aus, welchen man nach dem Trocknen verdunstet. Es verbleibt ein sich in der Kälte trübender, dünnflüssiger, brauner Rückstand, der sich unzersetzt im Vakuum destillieren läßt. Bei 12 mm Druck geht zwischen 203° bis 206° ein gut aussehendes, klares, gelbes Oel über. Die Analyse ergab jedoch, ähnlich den bisherigen Erfahrungen bei Aethyldiphenylenessigester etc., ca. 1,5 % Kohlenstoff zu viel. Eine Reinigung des Esters durch Wasserdampfdestillation ist aber nicht möglich, da hierdurch die eingetretene Acetylgruppe abgespalten würde. Eine Erklärung für die nichtstimmende Analyse des öligen, acetylierten Diphenylenessigesters ergab sich, als dieser zwei bis drei Monate lang an der Luft gestanden hatte. Nach dieser Zeit hatten sich in dem Oel Krystalle ausgeschieden, die gesammelt und auf Ton gestrichen wurden. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol erwiesen sie sich als Diphenylenessigester. In der Tat zeigen nun die mit dem acetylierten Diphenylenessigester angestellten Analysen, namentlich bei den Prozentzahlen an gefundenem Kohlenstoff, eine deutliche Verschiebung nach dem Diphenylenessigester. Das Acetylierprodukt ergab:

I.	II.
79,1 % C und 5,9 % H	78,8 % C und 5,8 % H.

Reiner Acetyldiphenylenessigester hätte theoretisch
77,1 % C und 5,7 % H
und der Diphenylenessigester hat:
80,7 % C und 5,9 % H.

In den Siedepunkten des reinen Diphenylenessigesters und des Acetylierproduktes liegt ebenfalls ein Unterschied, wenn auch nur ein kleiner. Derjenige des ersteren ist 209° bis 210° bei 17 mm Druck, der des zweiten wurde zu 204° bis 206° bei 10 mm Druck gefunden.

Daß aber der Diphenylenessigester bei der Reaktion mit Acetylchlorid teilweise wirklich acetyliert worden ist, das ölige Reaktionsprodukt also aus einem Gemisch von Acetyldiphenylenessigester und unverändertem Diphenylenessigester besteht, das geht aus den nachstehend beschriebenen Versuchen hervor. So wurde mit Phenylhydrazin in Benzollösung das bekannte Acetylphenylhydrazin erhalten, und bei der Verseifung mit Schwefelsäure wurde Essigsäure festgestellt, und zwar in einer Menge, die nur ein Viertel bis ein Fünftel derjenigen betrug, die reiner Acetyldiphenylenessigester ergeben hätte.

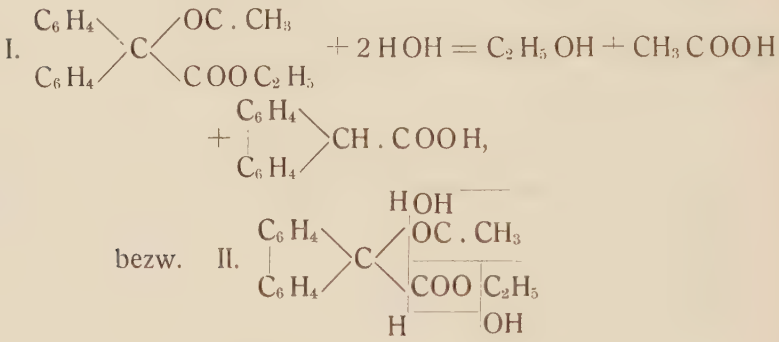
Verseifung mit Alkali.

Versetzt man den rohen, undestillierten, acetylierten Diphenylenessigester mit alkoholischem Natron, um ihn zu verseifen, so erhält man nach ½ bis 1stündigem Stehen in der Kälte ein gallertiges Reaktionsprodukt. Dieses wurde einige Stunden im Wasserbade erhitzt, abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Der Rückstand ward in Wasser gelöst, die trübe Lösung angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand war Diphenylenessigsäure. Im alkoholischen Filtrat vom Kaliumsalz dieser Säure hatten sich über Nacht Krystalle ausgeschieden. Der Alkohol wurde verdampft und der Salzrückstand nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Wasserdampfstrome destilliert. Nach 1½tägigem Destillieren verblieb im Destillierkolben eine braune, kom-

pakte Masse, die sich ebenfalls als Diphenylenessigsäure erwies, daneben aber war eine ziemliche Menge schön krystallisierenden Fluorens entstanden und ebenfalls im Destillierkolben verblieben.

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Soda neutralisiert und von einer geringen Trübung ausgeäthert, welche einen unbedeutenden Rückstand hinterließ. Schließlich ward die wässrige Lösung eingedampft. Der Rückstand erwies sich als das weiße Natriumsalz der Essigsäure (Essigesterprobe).

Chemischer Vorgang:



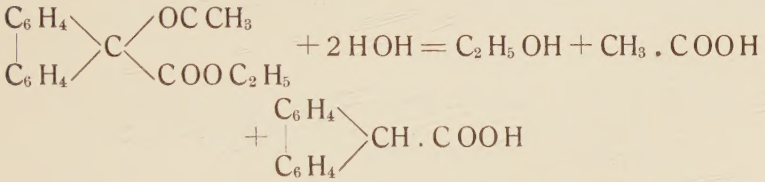
Verseifung mit Schwefelsäure.

Der durch Destillation im Vakuum gereinigte, ölige, acetylierte Diphenylenessigester wurde über freier Flamme mit 30 %iger Schwefelsäure gekocht. Nach mehreren Stunden fing das Oel während des Kochens an sich in eine krystalline Substanz zu verwandeln. Im ganzen wurde 12 Stunden gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Die kompakte, krystalline Substanz konnte abfiltriert werden und wurde ausgewaschen. Sie löste sich in Natronlauge und nach der Wiederausfällung durch Schwefelsäure wurde sie aus Benzol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt, Krystallform und Farbenreaktion mit concentrierter Schwefelsäure ließen erkennen, daß es sich

um Diphenylenessigsäure handelte. Die Ausbeute war etwas größer, als sich theoretisch berechnete.

Das saure Filtrat der kompakten, krystallinen Substanz ward im Wasserdampfstrom abdestilliert. Das Destillat ward mit Natronlauge titriert und darauf eingedampft. Der Salzrückstand gab deutliche Essigesterreaktion. Aus der Menge der zutitrierten Natronlauge wurde berechnet, daß nur ein Viertel bis ein Fünftel derjenigen Menge Essigsäure entstanden war, welche sich ergeben hätte, wenn reiner Acetyldiphenylenessigester verseift worden wäre. Das Resultat des sauren Verseifungsversuches besteht also in einer Spaltung, die allerdings nur bis zur Diphenylenessigsäure verläuft und nicht wie bei der alkalischen Verseifung, teilweise bis zu Fluoren:



Acetylierter Diphenylenessigester und Phenylhydrazin in Benzollösung.

Das rohe Acetylierprodukt wurde in wenig Benzol gelöst und mit einem Molekül Phenylhydrazin, ebenfalls in wenig Benzol gelöst, versetzt. Es entstand ein gelblicher Niederschlag. Beim Erhitzen im Wasserbade trat Rotfärbung des Kolbeninhaltes auf. Dann wurde die Hauptmenge des Benzols auf dem Wasserbade verjagt und nach dem Stehen über Nacht der Niederschlag gut abgesaugt. Nach dem Waschen mit Petroläther verblieb ein weißer Körper auf dem Filter. Das Filtrat war blutrot und klar. Der weiße Körper ließ sich aus Chloroform unter Zufügen von Petroläther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt von 130 °

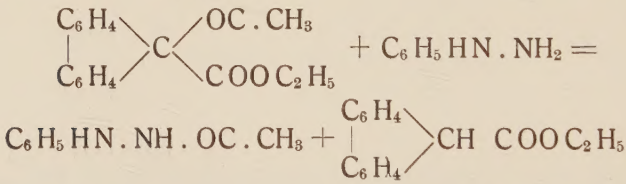
und die quantitative Bestimmung des Stickstoffs identifizierten ihn mit dem bereits bekannten Acetylphenylhydrazin.[1])

Analyse: 0,2085 g angewandte Substanz ergaben 35,2 ccm N bei 19° und 736 (723,5) mm p.

Ber. für $C_8H_{10}ON_2$	Gef.
18,7 % N	18,8 % N.

Das erwähnte, blutrote Filtrat ward mit verdünnter Natronlauge aufgekocht. Die nach dem Erkalten vorhandene, geringe Trübung hinterließ einen Aetherrückstand in Gestalt einer unbedeutenden Menge schmieriger Substanz. Die alkalische Lösung ward angesäuert und der dicke, weiße Niederschlag ausgewaschen. Er erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als Diphenylenessigsäure.

Chemischer Vorgang:



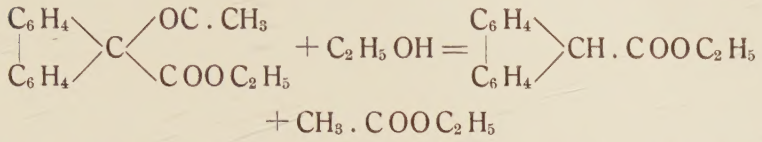
Beim Kochen mit der Natronlauge ergab dann der Diphenylenessigester die freie Säure.

Acetyldiphenylenessigsäureäthylester mit Alkohol in der Bombe.

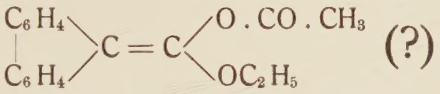
Beim Erhitzen des im Vakuum destillierten Acetylierproduktes mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre während zweier Tage auf 120° wurde Essigester abgespalten, der an seinem scharfen Geruch leicht zu erkennen war. Der übrige, zur Trockene verdampfte Rohrinhalt be-

[1]) Beilstein IV, 663—664 (424).

stand aus reinem Diphenylenessigester ohne jedes weitere Nebenprodukt:



Aus der Reaktion ist zu ersehen, mit welcher Leichtigkeit die eingeführte Acetylgruppe wieder abgespalten wird. Dadurch entsteht die Frage, ob nicht die Acetylierung am Sauerstoff eingetreten ist, was dann durch folgende Formel ausgedrückt würde:



Einwirkung von Chloroform auf Kaliumdiphenylenessigsäureester.

Bei dem Versuch, den Kaliumdiphenylenessigester mit Chloroform in Reaktion zu bringen, ward ein dunkelgrünes, chlorhaltiges Oel erhalten, das unter 16 mm Druck ungefähr bei 200° bis 230° destillierte. Es wurde nicht weiter untersucht. Die Reaktion sollte ein Analogon zur Bildung der Dicarboxylglutakonsäure sein aus Malonsäureester, Natrium und Chloroform.

Tübingen, chemisches Universitätslaboratorium,
März 1913.